



João Paulo Pereira de  
Freitas Coroado

Propriedades cerâmicas das argilas das unidades  
litoestratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar”



João Paulo Pereira de  
Freitas Coroado

Propriedades cerâmicas das argilas das unidades  
litoestratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar”

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Celso de Sousa Figueiredo Gomes, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.





## júri

presidente

**Prof<sup>a</sup> . Doutora Celeste de Oliveira Alves Coelho**  
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Mário Rui Machado Leite**  
Professor Catedrático da Faculdade Engenharia da Universidade do Porto

**Prof. Doutor Celso de Sousa Figueiredo Gomes**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

**Prof<sup>a</sup> . Doutora Maria Amália de Castro de Sequeira Braga**  
Professora Associada da Universidade do Minho



## agradecimentos

A todos aqueles que, de algum modo, participaram e possibilitaram a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Celso Gomes, pelo especial privilégio da sua douda orientação e estabelecimento das linhas mestras deste trabalho, acompanhamento científico, disponibilidade, incentivo e, acima de tudo, a sua amizade.

Ao Professor Fernando Rocha, co-orientador, na orientação científica, disponibilidade, acompanhamento, incentivo e amizade.

Ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, em particular ao seu Director Geral Eng<sup>o</sup>. Augusto Vaz Serra e ao Director Geral-Adjunto Eng<sup>o</sup>. Sousa Correia, pelo contínuo incentivo e disponibilização de todas as potencialidades e infra-estruturas da instituição, imprescindíveis na concepção deste trabalho.

Ao amigo Dr. João Correia Marques expresso a minha gratidão, pela total disponibilidade, ensinamentos, colaboração e leitura crítica deste trabalho.

Ao Instituto Politécnico de Tomar, em especial ao seu presidente Prof. Doutor José Bayolo Pacheco de Amorim e vice-presidente José Manuel Faria Paixão, pelos incentivos que sempre manifestaram.

Aos técnicos do CTCV que, nas suas diferentes áreas, disponibilizaram e ajudaram a atingir os objectivos propostos, particularmente à Eng<sup>a</sup>. Regina Santos, Eng<sup>a</sup>. Anabela Amado, Eng<sup>a</sup>. Marisa Almeida, Dr<sup>a</sup>. Rosário Amaral, Eng<sup>o</sup> Víctor Francisco, Eng<sup>a</sup>. Conceição Fonseca, Dr<sup>a</sup>. Graça Formosinho, Eng<sup>o</sup>. Honório Campante, Dr. Jorge Corker, Eng<sup>a</sup>. Susana Arrais, Dr<sup>a</sup> Glória Grande, José Luís Fernandes, Rui Lucas, Arlindo Mendes, João Pacheco, Rui Gouveia, Elvira Mateus e a todos os outros colaboradores do CTCV que, de alguma forma, contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Aos Doutores Pedro Proença e Bernardo Barbosa. pelo acompanhamento, disponibilidade, leitura crítica e fornecimento de dados inéditos relativamente ao enquadramento geológico do trabalho, nomeadamente no respeitante ao Terciário de Portugal.

Aos Drs. José Grade e Casal Moura, do Instituto Geológico e Mineiro, pela disponibilidade de informação e, sobretudo, pela amizade sempre demonstrada.

Aos colegas do Instituto Politécnico de Tomar, especialmente aos Drs. Luís Mota, Paulo Félix, Eunice Ramos, à D. Isabel Nunes e Ricardo Triães, pela a amizade sempre demonstrada.

Aos colegas de doutoramento Eng<sup>o</sup> Eduardo Ferraz, Eng<sup>o</sup> Carlos Galhano e Eng<sup>a</sup> Helena Santos.

A todas as empresas extractivas, APICER e empresas cerâmicas, pela disponibilização da informação solicitada, em especial aos amigos Dr. Guilherme Andrade e Eng<sup>o</sup>. Samuel Neto, pelos profícuos debates e conversas.

Aos meus Pais, irmãos, sogros, cunhados e a todos os amigos.

Este trabalho é dedicado a quem mais notou a minha ausência, a minha mulher Clara e aos nossos filhos Joana, Henrique e Gonçalo.



## resumo

O aumento do consumo das matérias primas argilosas, principalmente no que concerne à indústria cerâmica de construção, evidencia a importância que este sector tem vindo a adquirir, quer no contexto da indústria extractiva nacional quer na estrutura de custos das empresas cerâmicas.

Cada vez mais aumenta necessidade de produtos (lotes) “modelados” e “desenhados” de acordo com as exigências e eficiência das operações de processamento de forma a obter um produto final específico, o que exige um conhecimento pormenorizado das matérias primas que os constituem.

Os estudos de caracterização composicional, textural e de aptidão cerâmica, que permitem o conhecimento da adequação das diferentes matérias primas ocorrentes no país, são escassos, reportando-se normalmente a áreas restritas.

Pretende-se, deste modo, com o presente trabalho, contribuir para o conhecimento das características minerais, físicas, químicas e de aptidão cerâmicas das argilas das unidades litostratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar” (margem direita do rio Tejo).

Caracterizaram-se, exaustivamente, diferentes níveis de argilas identificados em diversos barreiros em lavra activa ou abandonados, em função das suas características macroscópicas e dissimilaridades composicionais, texturais e de cor.

A selecção dos locais de amostragem teve por objectivo uma distribuição espacial representativa de todas as zonas onde estas argilas são ou foram exploradas, de modo a possibilitar uma caracterização (local e regional) do seu comportamento e estudo da variabilidade, vertical e lateral, na perspectiva duma utilização como matérias primas cerâmicas.

Concluiu-se que:

- as argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” têm propriedades muito específicas e homogéneas, em especial a Sul da área estudada, sendo principalmente adequadas para uma utilização como componente plástica na formulação de lotes, possuindo elevada acção gresificante e propriedades cerâmicas relevantes a baixa temperatura de cozedura;

- as argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” são equilibradas, quer no que concerne aos aspectos composicionais e texturais quer nas propriedades e comportamento cerâmico, mostrando uma boa aptidão ao uso na cerâmica tradicional. No entanto, algumas zonas desta unidade possuem propriedades cerâmicas relevantes para uma utilização em produtos cerâmicos de maior valor acrescentado, tal como telha, tijolo “face à vista”, tijoleira, pavimento gresificado e outros, quando sujeitas a um tratamento térmico a temperaturas mais elevadas.



## abstract

The growing consumption of clay raw materials, particularly by the structural ceramics, shows the importance of clay raw materials in terms of the national extractive and manufacturing industries.

There is also an increasing demand of blended ceramic raw material, the so-called “designed” or “engineered” products which are able to respond efficiently to the advances introduced on the ceramic process in order to obtain ceramic products that with specific properties. To achieve this goal, raw material need to be thoroughly studied.

Studies on composition, texture and ceramic properties of clay raw materials are scarce or just concerned to limited areas.

The present work is a contribution for a better knowledge of the mineralogical, physico-chemical and ceramic properties of clay raw materials occurring in deposits placed within th two lithostratigraphic units named: “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar” (restricted to the right side of river Tagus).

Clays occurring in quarries with works or deactivated from both units referred to were sampled and extensively studied.

The selection of the sampling sites in the quarries was done taking into account the heterogeneity, either vertically or laterally, of the clay deposits.

The main conclusions from the studies carried out are as follows:

- Clays from the lithostratigraphic unit “Argilas de Aveiro” display compositional, throughout the study area, being adequate to act as a plastic component when blended with other raw materials and exhibiting vitrification at relatively low firing temperature; they are very adequate to be used in brick and roof tile manufacturing;
- Clays from the lithostratigraphic unit “Argilas de Tomar” are relatively homogeneous in regards to compositional, textural and ceramic properties, showing adequate performance to be used for structural ceramics; however, clays from some zones of the lithostatigraphic unit display properties pointing out to its potential use in ceramics with unit higher value, such as: roof tile, floor tile, floor block, if fired at slightly higher temperature.



## resumen

El aumento del consumo de materias primas arcillosas, principalmente en lo que se refiere a la industria cerámica de construcción, evidencia la importancia que este sector está adquiriendo, tanto en el contexto de la industria extractiva nacional como en la estructura de costes de las empresas cerámicas.

Cada vez más, aumenta la necesidad de productos (lotes) “modelados” y “diseñados” de acuerdo con las exigencias y eficiencias de las operaciones del proceso para obtener un producto final específico, lo que exige un conocimiento pormenorizado de las materias primas que lo constituyen.

Los estudios de caracterización composicional, textural y de aptitudes cerámicas que permiten adecuar el conocimiento de las diferentes materias primas existentes en el país, son escasos, encontrándose en áreas restringidas.

Se pretende con este trabajo, contribuir para el conocimiento de las características minerales, físicas, químicas y de aptitudes cerámicas de las arcillas de las unidades litoestratigráficas “Argilas de Aveiro” y “Argilas de Tomar” (margen derecho del Rio Tajo).

En este estudio se caracterizan exhaustivamente diferentes niveles de arcillas identificados en diversos yacimientos activos o abandonados, en función de sus características macroscópicas y diferencias composicionales, texturales y de color.

La selección de los locales de muestras tuvo por objetivo una distribución espacial representativa de todas las zonas donde estas arcillas son o fueron explotadas, de forma a posibilitar una caracterización (local y regional) de su comportamiento y estudio

de la variabilidad vertical y lateral, en la perspectiva de una utilización con materias primas cerámicas.

Se concluye que:

- Las arcillas de unidad litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” tienen propiedades muy específicas y homogéneas, en especial en el sur de la área estudiada, siendo principalmente adecuadas para una utilización como componente plástica en la formulación de lotes, poseyendo elevada acción gresificante y propiedades cerámicas relevantes a bajas temperaturas de cozedura.
- Las arcillas de unidad litoestratigráfica “Argilas de Tomar” son equilibradas, tanto en lo que concierne a aspectos composicionales y texturales como en las propiedades y comportamientos cerámicos, siendo de fácil aplicabilidad en el uso de la cerámica tradicional. No obstante, algunas zonas de esta unidad poseen propiedades cerámicas relevantes para la utilización en productos cerámicos de mayor valor acrescentado cuando están sujetos a un tratamiento térmico a temperaturas mas elevadas., tal como la teja, ladrillo cara vista, pavimento extrudido y gresificado y otros.



## Résumé

L'augmentation de la consommation de matières premières argileuses, principalement par l'industrie céramique de construction, montre l'importance que le secteur des matières premières argileuses est venu à assumer, tant dans le domaine de l'industrie extractive nationale, qu'au niveau de la structure des coûts des entreprises céramiques.

Les études de caractérisation de composition, de texture et d'aptitude céramique, qui permettent la connaissance de l'adéquation des différentes matières premières rencontrées dans le pays, se réfèrent normalement à des zones restreintes.

Cette étude prétend ainsi contribuer à l'enrichissement de la connaissance des caractéristiques minérales, physiques, chimiques et d'aptitude céramique des argiles des unités lithostratigraphique "Argilas de Aveiro" et "Argilas de Tomar" (rive droite du fleuve Tejo).

Différents niveaux d'argiles identifiés dans diverses carrières en activité ou abandonnées sont caractérisés exhaustivement en fonction de ses caractéristiques macroscopiques et dissemblances de composition, de texture et de couleur.

La sélection des locaux d'échantillonnage a eu comme objectif une distribution spatiale représentative de toutes les zones où ces argiles sont, ou furent exploitées de façon à rendre possible une caractérisation (local et régional) de son comportement et l'étude de la variabilité, verticale et latérale, dans la perspective d'une utilisation comme matières premières céramique.

On conclut que :

- Les argiles de l'unité lithostratigraphique "Argilas de Aveiro" ont des propriétés très spécifiques et homogènes, spécialement au sud de la zone étudiée, étant principalement adéquates pour une utilisation comme composante plastique pour la formulation de lots, car elles possèdent une action grésifiante élevée et des propriétés céramiques relevantes à basse température de cuisson;
- Les argiles de l'unité lithostratigraphique "Argilas de Tomar" sont équilibrées, tant au niveau des aspects compositionnels et texturaux comme au niveau des propriétés et du comportement céramique, montrant une bonne aptitude pour son utilisation dans la céramique traditionnelle. Cependant, certaines zones de cette unité possèdent des propriétés céramiques relevantes pour une utilisation dans les produits céramiques de valeur ajoutée plus élevée, comme tuile, brique de façade, pavés, pavés grésifiés et autres, lorsque soumises à un traitement thermique à des températures plus élevées.

## ÍNDICE

Júri.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Résumé.....	vii
Resumen.....	viii
Índice.....	ix
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>5</b>
2.1. BREVE NOTA HISTÓRICA .....	5
2.2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO DA ACTIVIDADE MINEIRA .....	8
2.3. ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS PARA FINS CERÂMICOS.....	15
2.4. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS DOS PRINCIPAIS CENTROS PRODUTORES DE ARGILAS EM PORTUGAL .....	19
2.4.1. <i>Barreiros de argilas do Precâmbrico e do Paleozóico</i> .....	20
2.4.2. <i>Barreiros de argilas do Mesozóico</i> .....	22
2.4.3. <i>Barreiros de argilas do Terciário</i> .....	26
2.4.4. <i>Barreiros de argilas do Quaternário</i> .....	34
2.5. INDÚSTRIA EXTRACTIVA PORTUGUESA - MATÉRIAS PRIMAS PARA CERÂMICOS DE CONSTRUÇÃO ..	34
2.6. ASPECTOS SECTORIAIS DA INDÚSTRIA CERÂMICA DE CONSTRUÇÃO PORTUGUESA .....	36
<b>3. TRANSFORMAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS NO PROCESSO CERÂMICO 39</b>	
3.1. INTRODUÇÃO .....	39
3.2. MATÉRIAS PRIMAS .....	39
3.3. EXTRACÇÃO .....	44
3.3.1. <i>Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes do processo de extracção</i> .....	45
3.4. PRÉ-PREPARAÇÃO E PREPARAÇÃO .....	46
3.4.1. <i>Lotação e Armazenagem</i> .....	46
3.4.1.1. <i>Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes de lotação e armazenagem</i> .....	48
3.4.2. <i>Moagem, dosagem e mistura</i> .....	50
3.5. CONFORMAÇÃO E CORTE .....	51
3.5.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos dependentes da mistura das matérias primas e da conformação</i> .....	51
3.6. SECAGEM .....	52
3.6.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na secagem</i> .....	54
3.7. COZEDURA - TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DE MINERAIS .....	55
3.7.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na cozedura</i> .....	61
3.8. EMISSÕES DURANTE O PROCESSO DE COZEDURA .....	63
3.9. REACÇÕES NOS CORPOS CERÂMICOS APÓS PRODUÇÃO.....	65
3.9.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos observados ou adquiridos após a produção</i> .....	68
<b>4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....</b>	<b>69</b>
4.1. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO .....	69
4.1.1. <i>O soco ante-Mesozóico</i> .....	69
4.1.2. <i>A cobertura sedimentar meso-cenozóica</i> .....	72
4.1.3. <i>A tectónica</i> .....	72

4.2. O MESOZÓICO DA REGIÃO ENTRE FEBRES E AVEIRO (BACIA LUSITÂNICA) .....	73
4.2.1. <i>Morfologia e enquadramento geológico</i> .....	73
4.2.2. <i>Unidades litoestratigráficas da região</i> .....	74
4.2.3. <i>Características das "Argilas de Aveiro"</i> .....	76
4.2.4. <i>Localização da amostragem no contexto das "Argilas de Aveiro"</i> .....	78
4.3. O TERCIÁRIO DA REGIÃO ENTRE TOMAR E CARREGADO - BACIA TERCIÁRIA DO BAIXO TEJO .....	79
4.3.1. <i>Morfologia e enquadramento geológico</i> .....	79
4.3.2. <i>Unidades litoestratigráficas</i> .....	82
4.3.3. <i>Características das "Argilas de Tomar"</i> .....	84
4.3.4. <i>Localização da amostragem no contexto das "Argilas de Tomar"</i> .....	86
<b>5. METODOLOGIAS DE TRABALHO</b> .....	<b>87</b>
5.1. METODOLOGIAS DOS TRABALHOS DE CAMPO .....	87
5.2. METODOLOGIAS DOS TRABALHOS LABORATORIAIS .....	88
5.2.1. <i>Granularidade e granulometria</i> .....	88
5.2.2. <i>Composição química</i> .....	90
5.2.2.1. <i>pH</i> .....	90
5.2.2.2. <i>Sais solúveis</i> .....	90
5.2.2.3. <i>Determinação do teor de flúor</i> .....	91
5.2.3. <i>Composição mineral</i> .....	92
5.2.4. <i>Análises térmicas</i> .....	94
5.2.4.1. <i>Análise térmica-diferencial e gravimétrica</i> .....	94
5.2.4.2. <i>Análise térmica-dilatométrica</i> .....	95
5.2.5. <i>Ensaio cerâmicos</i> .....	96
5.2.5.1. <i>Plasticidade</i> .....	96
5.2.5.2. <i>Conformação</i> .....	98
5.2.5.3. <i>Secagem e reabsorção de água após secagem</i> .....	98
5.2.5.4. <i>Cozedura</i> .....	99
5.2.6. <i>Outros ensaios</i> .....	100
5.2.6.1. <i>Superfície específica pelo método da mancha do Azul de Metileno</i> .....	100
<b>6. COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO CERÂMICO DAS ARGILAS</b> .....	<b>103</b>
6.1. INTRODUÇÃO .....	103
6.2. UNIDADE LITOSTRATIGRÁFICA "ARGILAS DE AVEIRO" .....	104
6.2.1. <i>Barreiro de Vagos</i> .....	105
6.2.1.1. <i>Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vagos</i> .....	107
6.2.1.2. <i>Transformações cerâmicas</i> .....	111
6.2.1.3. <i>Propriedades cerâmicas</i> .....	116
6.2.1.4. <i>Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem</i> .....	120
6.2.1.5. <i>Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Vagos</i> .....	122
6.2.2. <i>Barreiro de Nariz</i> .....	125
6.2.2.1. <i>Propriedades texturais e composicionais das argilas de Nariz</i> .....	126
6.2.2.2. <i>Transformações cerâmicas</i> .....	131
6.2.2.3. <i>Propriedades cerâmicas</i> .....	135
6.2.2.4. <i>Propriedades cerâmicas após a reabsorção de água depois da secagem</i> .....	140
6.2.2.5. <i>Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Nariz</i> .....	142
6.2.3. <i>Barreiro de Bustos</i> .....	145
6.2.3.1. <i>Propriedades texturais e composicionais das argilas de Bustos</i> .....	147
6.2.3.2. <i>Transformações cerâmicas</i> .....	152
6.2.3.3. <i>Propriedades cerâmicas</i> .....	156
6.2.3.4. <i>Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem</i> .....	160
6.2.3.5. <i>Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Bustos</i> .....	160



6.2.4. Barreiro de Fonte de Grou .....	163
6.2.4.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Fonte de Grou.....	164
6.2.4.2. Transformações cerâmicas .....	168
6.2.4.3. Propriedades cerâmicas .....	170
6.2.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	173
6.2.4.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Fonte de Grou .....	173
6.2.5. Barreiro de Aveiro.....	175
<b>6.3. UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE TOMAR” (MARGEM DIREITA DA BACIA TERCIÁRIA DO BAIXO TEJO – SECTOR NORTE.....</b>	<b>179</b>
6.3.1. Barreiro de Asseiceira .....	181
6.3.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Asseiceira.....	182
6.3.1.2. Transformações cerâmicas .....	187
6.3.1.3. Propriedades Cerâmicas .....	191
6.3.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	196
6.3.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas do barreiro de Asseiceira.....	198
6.3.2. Barreiro de Vale Preto .....	200
6.3.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vale Preto .....	201
6.3.2.2. Transformações cerâmicas .....	205
6.3.2.3. Propriedades cerâmicas .....	209
6.3.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	214
6.3.2.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vale Preto.....	215
6.3.3. Barreiro da Meia Via .....	218
6.3.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas da Meia Via .....	219
6.3.3.2. Transformações cerâmicas .....	222
6.3.3.3. Propriedades cerâmicas .....	227
6.3.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	230
6.3.3.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Meia Via.....	231
6.3.4. Barreiro da Portela .....	233
6.3.4.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas da Portela .....	234
6.3.4.2. Transformações cerâmicas .....	238
6.3.4.3. Propriedades cerâmicas .....	242
6.3.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	247
6.3.4.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas da Portela.....	248
<b>6.4. UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE TOMAR” (MARGEM DIREITA DA BTBT – SECTOR SUL)</b>	<b>251</b>
6.4.1. Barreiro de Ponte Celeiro .....	253
6.4.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Ponte Celeiro .....	254
6.4.1.2. Transformações cerâmicas .....	258
6.4.1.3. Propriedades Cerâmicas .....	261
6.4.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água após secagem .....	263
6.4.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Ponte Celeiro .....	264
6.4.2. Barreiro de Azinheira .....	267
6.4.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Azinheira .....	268
6.4.2.2. Transformações cerâmicas .....	272
6.4.2.3. Propriedades cerâmicas .....	276
6.4.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	281
6.4.2.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Azinheira.....	283
6.4.3. Barreiro de Vila Nova da Rainha.....	286
6.4.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vila Nova da Rainha.....	287

6.4.3.2. Comportamento cerâmico.....	291
6.4.3.3. Propriedades cerâmicas.....	295
6.4.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	301
6.4.3.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vila Nova da Rainha.....	303
<b>7. VARIABILIDADE DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS .....</b>	<b>305</b>
7.1. "ARGILAS DE AVEIRO".....	305
7.1.1. Características texturais, químicas e mineralógicas.....	305
7.1.2. Transformações cerâmicas.....	310
7.1.3. Propriedades cerâmicas.....	312
7.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	316
7.1.5. Apetência comparada das argilas para a expansão por humidade.....	316
7.1.6. Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica "Argilas de Aveiro".....	318
7.1.7. Relação entre a génese e a variabilidade das "Argilas de Aveiro".....	326
7.2. "ARGILAS DE TOMAR".....	327
7.2.1. Características texturais, químicas e mineralógicas.....	327
7.2.2. Transformações cerâmicas.....	333
7.2.3. Propriedades cerâmicas.....	334
7.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	341
7.2.5. Apetência à expansão por humidade das argilas da unidade "Argilas de Tomar".....	341
7.2.6. Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica "Argilas de Tomar".....	342
7.2.7. Relação entre a génese e a variabilidade das "Argilas de Tomar".....	343
<b>8. CONCLUSÕES.....</b>	<b>347</b>
8.1. ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA "ARGILAS DE AVEIRO".....	347
8.2. ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA "ARGILAS DE TOMAR".....	348
8.3. PERSPECTIVAS DE ESTUDO E DESENVOLVIMENTO.....	350
<b>9 . BIBLIOGRAFIA: .....</b>	<b>353</b>
<b>Anexos</b>	
<b>I - VISTA DA FRENTE DE DESMONTE DOS BARREIROS COM LAVRA ACTIVA.....</b>	<b>II</b>
1.1 Barreiro de Bustos.....	III
1.2 Barreiro de Asseiceira.....	V
1.3 Barreiro de Vale Preto.....	VI
1.4 Barreiro de Meia Via.....	VII
1.5 Barreiro de Vila Nova da Rainha.....	VIII
<b>II – FICHAS DOS PROJETOS COZIDOS ÀS TEMPERATURAS CONSIDERADAS .....</b>	<b>IX</b>
II.I – ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA "ARGILAS DE AVEIRO".....	X
II.II – ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA "ARGILAS DE TOMAR".....	XXIV

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
----------------------------	----------

## 1. Introdução

As bases concorrentes para um desenvolvimento sustentável são suportadas por três eixos de desenvolvimento fundamentais – a *Competitividade*, o *Desenvolvimento Social* e o *Ambiente*.

A abrangência destes eixos de desenvolvimento está relacionada com temas vastos e diversos, dos quais as questões ambientais assumem, actualmente, uma importância relevante. Neste âmbito enquadram-se as problemáticas relacionadas com a alteração climática, a degradação e desequilíbrios dos ecossistemas, a limitação dos recursos energéticos fósseis e a escassez de água.

A necessidade de resolução harmoniosa destas e outras questões, implica a assunção de políticas orientadas para a satisfação conjunta das necessidades actuais dos Estados, dos Investidores e dos Cidadãos, sem comprometerem as gerações futuras.

Na sociedade actual, em que o consumo se encontra intimamente associado à qualidade de vida e esta ao desenvolvimento, os sectores primário e secundário são preponderantes na satisfação das necessidades do Homem, dependendo da possibilidade de acesso aos recursos naturais. Neste contexto a indústria mineral possui um papel importante, pois os recursos consumidos anualmente “*per capita*”, directa ou indirectamente, são da ordem da dezena de toneladas, estimando-se que 80% da constituição dos bens móveis e imóveis provenham do uso directo ou das transformações dos recursos geológicos.

A forte dependência destes recursos exige, com o objectivo de garantir o desenvolvimento sustentável perseguido, a sua protecção adequada através de um uso racional, não permitindo a delapidação ou desperdícios, pois as possibilidades em que a selecção dos materiais de base, dos processos de transformação e dos produtos acabados se podem combinar são tais que, para uma determinada função, concorrem materiais muito diferentes.

Importa, portanto, implementar a necessidade de aperfeiçoamento da fileira produtiva, quer no adequado uso e preparação das matérias primas quer nas exigências tecnológicas do seu processamento antes de chegarem ao consumidor, de forma a desenvolver meios e mecanismos que possibilitem uma gestão integrada e sustentada na protecção e maximização dos benefícios obtidos dos recursos naturais.

Com efeito, os objectivos do presente trabalho de investigação centram-se na caracterização de matérias primas cerâmicas argilosas, contribuindo assim para um melhor conhecimento na utilização destes materiais. Este factor constitui parte integrante da trilogia “selecção de matérias primas”, “processos de transformação” e “produtos acabados”, que caracterizam o material cerâmico e a sua aplicação.

Os estudos incidiram sobre argilas de duas unidades litoestratigráficas que se depositaram sob condicionalismos geológicos diferentes, quer no que respeita ao respectivo enquadramento tectono-climático e geográfico, como também nos contextos geológico-temporais.

A unidade “Argilas de Aveiro” inclui-se no Mesozóico (Cretácico Superior/ Campaniano – Maestrichtiano), enquanto que a unidade “Argilas de Tomar” é atribuída ao Cenozóico (Miocénico Médio/ Serravaliano Superior – Tortonian inferior). Esta disparidade temporal aliada a factores tectónicos e climáticos que influenciaram a sua génese, reflectem-se nas propriedades intrínsecas das argilas, minerais, químicas, físicas e cerâmicas e, também, na sua adequabilidade como matérias primas para a indústria cerâmica.

A amostragem das áreas onde afloram as argilas de cada uma das unidades foi limitada aos locais de mineração em actividade e/ou abandonados e aos taludes de melhor exposição das argilas relativamente a barreiros próximos, de forma a privilegiar a sua melhor observação, permitindo também a amostragem mais representativa e o melhor estudo de campo.

Além da preocupação na selecção de locais com frentes representativas, também foi considerado o aspecto das áreas onde afloram estas unidades e a sua distribuição nas regiões seleccionadas, de forma que a “malha” de estudo fosse a melhor possível, dentro dos condicionalismos apontados.

Não se pretendeu caracterizar de forma exaustiva a variabilidade de fácies, quer vertical quer lateral, pois o número de amostras necessárias para o efeito e o tempo disponível não permitiria concretizar um trabalho de tal envergadura, nem os objectivos da tese o exigiam. Pretendeu-se, antes, enfatizar a variação média das matérias primas argilosas de utilização cerâmica em termos regionais (Aveiro, Tomar e Santarém) e suportar essa variabilidade com a diversidade obtida à escala local, através da caracterização das diferentes argilas identificadas nos respectivos locais de amostragem (na óptica da indústria extractiva).

Na selecção das áreas onde afloram as “Argilas de Aveiro” e as “Argilas de Tomar”, respectivamente, a zona a sul de Aveiro (entre Aveiro e Fonte de Grou - Febres) e a zona a sul de Tomar (entre Portela - Asseiceira e Vila Nova da Rainha – Azambuja), considerou-se a relevância em termos de recursos em matérias primas para a indústria cerâmica regional e nacional.

As argilas provenientes da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” são amplamente procuradas pelo seu carácter plástico, enquanto que as argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”, que até ao presente constituíram um depósito

relativamente pouco explorado, possuem um potencial estratégico muito importante para a cerâmica de construção, cujas características são interessantes para utilização nos sectores de maior valor acrescentado.

Subsidiariamente perspectivou-se também a contribuição para o desenvolvimento sócio-económico das regiões em apreço. No que concerne à região de Aveiro, por ser objecto de estudo da Unidade de Minerais e Rochas Industriais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, complementando o estado de conhecimento relativamente às zonas estudadas. Relativamente, à região de Tomar, por se tratar da zona de acção do Instituto Politécnico de Tomar onde exerço funções docentes, instituição que possui objectivos político-estratégicos orientados para a necessidade de criação de investimento e desenvolvimento na área da sua influência, aos quais a valorização dos recursos geológicos regionais não é alheia.

Os estudos efectuados só foram possíveis pela grande abertura e apoio do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, de Coimbra (CTCV), que disponibilizou todos os seus meios técnicos e humanos necessários.

Nos critérios de amostragem considerou-se a espessura das camadas, com os constrangimentos associados às limitações de discretização dos estreitos níveis centimétricos, sem “significado” individual ou com inviabilidade selectiva na extracção, que foram englobados nos níveis de maior representatividade. No entanto, apesar destas limitações, foi sempre considerada a necessidade do conhecimento das várias matérias primas observáveis nas diversas frentes dos barreiros amostrados, por poderem constituir recursos unitários que possibilitem a formulação de lotes com outros materiais da própria exploração, ou constituem componentes de lotes com matérias primas de diversas proveniências.

O estudo analítico efectuado engloba a caracterização mineralógica, química, física e a aptidão cerâmica das argilas, possibilitando o conhecimento pormenorizado do seu comportamento, orientado para a avaliação das respectivas potencialidades como matérias primas individuais ou no “desenho” de misturas ou lotes com outras matérias primas, que respondam às exigências, das tecnologias de última geração e dos diferentes produtos cerâmicos.

Finalmente estuda-se a relação entre os dados experimentais obtidos, de forma a encontrar correlações entre as várias propriedades e o potencial que as diversas matérias primas possuem no contexto da indústria cerâmica, enfatizando-se também a utilização de ensaios expeditos, previamente relacionados e “afinados” em laboratório, com o objectivo de incentivar o uso de procedimentos de controlo de qualidade, com um custo reduzido, mas capazes de responderem positivamente e em tempo real às solicitações das empresas, podendo ser realizados em pequenos laboratórios móveis *in situ*.



<b>2. ANTECEDENTES.....</b>	<b>5</b>
2.1. BREVE NOTA HISTÓRICA.....	5
2.2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO DA ACTIVIDADE MINEIRA.....	8
2.3. ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS PARA FINS CERÂMICOS.....	15
2.4. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS DOS PRINCIPAIS CENTROS PRODUTORES DE ARGILAS EM PORTUGAL .....	19
2.4.1. <i>Barreiros de argilas do Precâmbrico e do Paleozóico</i> .....	20
2.4.2. <i>Barreiros de argilas do Mesozóico</i> .....	22
2.4.3. <i>Barreiros de argilas do Terciário</i> .....	26
2.4.4. <i>Barreiros de argilas do Quaternário</i> .....	34
2.5. INDÚSTRIA EXTRACTIVA PORTUGUESA - MATÉRIAS PRIMAS PARA CERÂMICOS DE CONSTRUÇÃO ...	34
2.6. ASPECTOS SECTORIAIS DA INDÚSTRIA CERÂMICA DE CONSTRUÇÃO PORTUGUESA.....	36



## 2. Antecedentes

### 2.1. Breve nota histórica

A procura de recursos minerais para a produção de materiais cerâmicos é conhecida desde há muito, remontando à Pré-História, isto é ao Paleolítico Inferior (Davey, 1961; Arnold, 1985; Rice, 1987). Já nesses tempos remotos o Homem preocupava-se com a sua selecção e escolha, podendo para o efeito deslocar-se vários quilómetros com o objectivo de obter determinadas matérias primas para constituir misturas, com melhor resposta quer ao processo de fabrico utilizado quer à produção de materiais cerâmicos com características e comportamentos específicos, nomeadamente de forma, resistência mecânica e cor (Arnold, 1985).

Segundo Rice (1987, p.8), a origem da utilização da argila (*s.l.*) como matéria prima para a obtenção de materiais cerâmicos, pressupõe que seriam conhecidos três princípios básicos:

Primeiro, a argila possui propriedades plásticas quando lhe é adicionada água, em quantidade adequada, permitindo a sua moldagem e conservando a forma adquirida depois de seca.

Segundo, após um processo térmico (cozedura) a temperaturas superiores a 700°C, a argila adquire normalmente maior resistência mecânica e durabilidade.

Por último, a adição à argila (*s.l.*) de vários tipos de aditivos pode originar alterações, e melhorar as suas propriedades e utilizações.

As referências encontradas na literatura, relativas à utilização de matérias primas argilosas, datam do ano 10.000 A.C. (Rice, 1987), então como material de construção, adobe<sup>1</sup> e taipa<sup>2</sup>. Como cerâmicos estruturais<sup>3</sup> e de revestimento, o seu uso regular data dos anos 2.000 - 1.500 A.C. (Davey, 1961; Schmandt-Besserat, 1974 in Rice, 1987, p. 10).

Em Portugal, as primeiras manifestações de materiais cerâmicos datam do Neolítico Antigo, 6000 AC – 3800 AC, datações avaliadas principalmente em objectos com funções decorativas, de culto e domésticas. O desenvolvimento desses materiais, tanto na qualidade das pastas como nos motivos decorativos e formas, sofreram uma

---

<sup>1</sup> Mistura de terra argilosa com areia e outros materiais inertes, conformada em moldes paralelepípedicos (adubeiros), que adquiria rigidez por secagem.

<sup>2</sup> Mistura de terra argilosa com areia, podendo conter outras cargas como pedras, fragmentos cerâmicos, fibras de plantas, etc., compactada enquanto húmida por apisoamento entre cofragens, adquirindo rigidez por secagem.

<sup>3</sup> O termo estrutural, neste contexto, significa material utilizado para estruturas arquitectónicas (telha, tijolo, abobadilha).

evolução resultante da dispersão de diferentes influências culturais, induzidas nos contactos económicos e sociais estabelecidos entre os diferentes grupos (Jorge, 1991).

As primeiras utilizações de materiais cerâmicos na construção não são claras, sabendo-se que na Idade do Ferro já eram intensamente usadas, nomeadamente como elementos de base de estruturas arquitectónicas. As matérias primas utilizadas eram já bastante diferentes das dos objectos cerâmicos com funções domésticas utilitárias e decorativas, pressupondo assim a preocupação na selecção das matérias primas relativamente aos produtos a obter.

Otto (1982) refere que a utilização de tijolos data, aproximadamente, de 4000 AC, devido à necessidade de construção de edifícios mais altos e de maior resistência (torres e fortificações). Segundo o mesmo autor (op.cit.), desde 3000 AC foi já possível a produção de tijolos com diferentes cores.

Foi com a ocupação romana que a indústria de cerâmica (*s.l.*) adquire maior expressão, adquirindo a selecção das matérias primas um factor de importância e relevância crescente. Deste modo, desenvolveram-se, entre outros, processos de separação (por decantação) para a obtenção de fracções finas, nomeadamente para a produção da cerâmica de “*paredes finas*”, apesar da utilização de barbotinas, para alisamento de superfícies remontan ao aparecimento das primeiras expressões decorativas em cerâmica (Alarcão, 1975, 1984).

A cerâmica de construção sofreu, então, um importante desenvolvimento, com a edificação intensiva de “*domus*”<sup>4</sup>, nos quais eram utilizados elementos cerâmicos maciços (tijolos aplicados em paredes, colunas, *tégulas*<sup>5</sup> e *imbrex*<sup>6</sup>), originando o advento da utilização de materiais cerâmicos como elementos estruturais, não só substituindo a pedra que rareava nalgumas zonas, mas também na construção em altura pelo facto de os materiais cerâmicos serem aplicados com vantagens (Queiroz, 1906).

Posteriormente, com as influências árabes e após a romanização, a construção em tijolo adquire valor artístico pela sua utilização como elemento de face à vista, quer através da forma como eram empilhados e explorado o efeito do desenho geométrico, quer pelo relevo obtido através da sua colocação, beneficiando do efeito de sombra dinâmico resultante da trajectória aparente do sol, permitindo desta forma, para a mesma superfície, uma elevada gama de texturas ao longo do dia. Foi também, nesta altura, que apareceram as grilhagens com formas elaboradas, principalmente nas casas nobres, atalhias de castelo, conventos, etc., não só com objectivos estéticos mas também para esconder, privar e proporcionar, simultaneamente, condições favoráveis de vigilância.

---

<sup>4</sup> Habitação residencial

<sup>5</sup> Telha romana

<sup>6</sup> O conjunto da *tégula* e *imbrex* formam o telhado

Na região de Aveiro, Amaro Neves (1985, p.17) refere, citando a “*Relação das propriedades que o Mosteiro ode Santa Cruz possuía em Aveiro*” de 1431, a existência da actividade de olaria:

“(…) *Jtem gonçalo paaeez daaveiro tem huum salgeiral so a fonte da aRada doleiros que Ja foj binha(…) Jtem os que no dicto logo moram E morarem oleiros E dam de cada domjnguo, se cozerem, tres tres. (cic) panellas (…)*”.

O lento desenvolvimento da indústria de construção até à revolução industrial deveu-se aos meios energéticos então disponíveis, tendo o trabalho pesado sido sucessivamente substituído por energia obtida através de tracção animal ou utilizando mecanismos movidos a água. Foi, contudo, nos meados do século XVIII que, com a revolução industrial, foi impulsionada toda a indústria e, conseqüentemente a indústria cerâmica, com o desenvolvimento de máquinas sucessivamente mais robustas e especializadas, possibilitando o aparecimento da produção em série e o desenvolvimento quer em quantidade como em qualidade, permitindo a diminuição dos preços dos produtos e o aumento do consumo.

Garrett (1930), na sua obra “*Faiança – Ladrilho de Mosaico Hidráulico – Azulejo de Pó de Pedra*” refere, relativamente ao final do Séc. XVIII início do Séc. XIX, o tijolo como elemento importante na construção:

“(…) *Substituíram os materiais naturais da construção, a madeira e a pedra, pelos artificiais: tijolo, telha, ladrilho, cimento, etc. A cerâmica de construção desenvolveu-se consideravelmente, tendo um papel importante em construções, cobertura e higiene.*”(…);

E define tijolo do seguinte modo: “*O tijolo, que, grosseiramente falando, é argila seca, foi empregado desde tempos imemoriais, quer seco ao sol (tijolo cru) quer cosido no forno (tijolo cosido)(…)*”.

O apelo à qualidade dos produtos também é referido, quando termina o capítulo introdutório com o seguinte comentário:

“(…) *Que algo se faça de útil ao País, impondo os nossos produtos como os melhores do mercado em concorrência com o produto estrangeiro, não pela protecção escandalosa das pautas alfandegárias mas pela qualidade e preço do produto, é o que se deve desejar, e então de novo uma era próspera para o País se mostrará, tirando da crise as indústrias. (…)*”.

Em 1940, Amorim Rosa (Rosa, 1982, p.135), enquanto vereador da Câmara de Tomar, deu conta da indústria de cerâmica de construção e olaria na região de Tomar escrevendo o seguinte:

“(…) *e a argila que dá aso a uma próspera indústria de cerâmica, especialmente na Portela, Santa Cita, Asseiceira, Paialvo e Tomar, onde existem muitas olarias e fábricas de tijolo e de telha; estas progredindo depois da proibição das construções em adobe (…)*”.

Actualmente os materiais de construção que dominam o sector são essencialmente os materiais cerâmicos que utilizam matérias primas argilosas e os materiais à base de cimento Portland, como o caso do betão. Os materiais à base de terra argilosa crua (adobe e taipa), muito utilizados até aos anos 60, principalmente nas zonas das orlas litorais, foram sistematicamente abandonados, como refere Queirós (1958, p.12):

“(...) A utilização do tijolo parece ter correspondido, inicialmente como material não cozido “adobe” e mais tarde cozido, à necessidade de substituir a pedra onde esta rareava (...).”.

Estas técnicas, por serem muito demoradas em termos de construção e necessitarem de muita mão de obra, cingem-se actualmente apenas à recuperação de construções tradicionais ou à construção de moradias de luxo, principalmente na região do Algarve (Dethier, 1987; Alegria, 1998).

## **2.2. Enquadramento legislativo da actividade mineira**

A actividade mineira teve o seu início desde o momento em que o homem necessitou de utilizar matérias primas para satisfazer as suas necessidades, na produção dos seus utensílios ou na construção do seu habitat. Desde essa altura a extracção de matérias primas acompanhou o desenvolvimento tecnológico, nomeadamente no que respeita à evolução dos fornos e às temperaturas que foram sendo sucessivamente atingidas.

A importância do desenvolvimento tecnológico reflecte-se na própria denominação dos períodos pré-históricos, Idade do Bronze e Idade do Ferro, identificados com a sucessiva evolução e possibilidade dos metais poderem ser trabalhados. Primeiramente as ligas de baixo ponto de fusão e depois os ferros fundidos e os aços de ponto de fusão mais elevado, permitindo a purificação do metal pretendido.

Com a ocupação romana os avanços na prospecção e na extracção de diversas matérias primas são notórios em vários locais de Portugal. Salientam-se as “conheiras”, características da região entre Abrantes e Vila de Rei, locais de extensa extracção de ouro secundário contido na matriz argilo-siltosa da unidade litostratigráfica dos Conglomerados da Serra de Almeirim (Barbosa, 1995), ou nas inúmeras minas de ouro primário, prata, chumbo e estanho que foram sucessivamente abandonadas, das quais hoje só restam a toponímia do local como reminiscência da actividade mineira.

Com o crescendo da actividade extractiva surge a necessidade de regular o sector; a primeira publicação de legislação da actividade mineira data do reinado de D. Duarte e foi designada como a primeira Lei de Minas, que mais tarde viria a ser incluída no artigo 26º do livro II das Ordenações Affonsinas, com o *Titulo XXIII “Dos Direitos Reaes, que aos Reys pertence d’aver em feus Regnos per Direito Cõmuu.”*, apesar de exclusivamente dedicada à extracção de metais. Assim, no Item 26 refere-se:

“(...)

*26 Item. Direito Real de argentaria, que fignifica veas d’ouro, e de prata, e qualquer outro metal, os quase todo home poderá livremente cavar em todo o lugar, com tanto que ante que o comece a cavar, déntada pague a ElRey oito fcrupulos d’ouro, que affy há de pagar déntada, por affy cavarqualquer metal, aquelle, que cavar ouro, por feer em fy mais nobre, e mais Excelente metal, que outro nenhuu, pagará mais em cada huú anno dito Senhor fete fropulos d’ouro; e quando qualquer outro metal que nom feja ouro, cavar, pagará em cada huú anno huã libra de quatorze onças; e aalem defto pagará mais a ElRey de todo o metal, que purificar, duas dizimas, fe o ditometalfor cavado em terra d’ElRey; e feendo cavado em terra, que feja d’alguã privada peffoa, pagará ao dito Senhor Rey huã*

*dizima, e outra pagará ao Senhor da terra, e toda a outra maioria fará daquelle, que o houver cavado.(...)*”

Em 3 de Junho de 1516 surgiu uma nova Lei de Minas (regimento de Ayres de Quintal) e, mais tarde, foi elaborada a Lei 1557 – Lei de Minas, que continuou a dar apenas relevo à extracção de metais.

A complementar esta legislação, e para regular a actividade extractiva que não estava sujeita à Lei de Minas, eram publicados a nível camarário, nas chamadas “Posturas Camarárias”, regulamentos atribuídos a um Rendeiro, encarregue da sua implementação e fiscalização. Assim, por exemplo, para a região de Tomar, no que concerne aos produtos cerâmicos e extracção da respectiva matéria prima, em 22 de Setembro de 1607 era publicado, nas Posturas Camarárias de Tomar, as “Posturas do Rendeiro da Limpeza desta Vila e Termo”, Rosa (1982), que englobavam já uma série de disposições que revelavam a necessidade de obter e vender produtos de qualidade, de verificação e certificação dos produtos dentro das especificações exigidas e, também, da necessidade de uma marca. Assim era constante no documento, em Rosa (*op.cit.*, p. 27):

*“(...)Título LXXIV – Os Oleiros – Nenhum oleiro desenformará a loiça sem licença dos almotacés<sup>7</sup>; e tendo-a, abrirá a venda dela; e não sendo a loiça telha e tijolo bem cozidos, não venderá nenhuma das ditas coisas sob pena de 500 reis; (...)*

*§ 1 – Primeiro venderão os oleiros aos moradores da Vila, que aos de fora; que a loiça que for quebrada a tornarão a tomar às pessoas a quem a venderem, sob a pena de 200 réis; e sob a mesma pena não negarão a loiça que tiverem e outrossim a não cozerão com sal, sob a pena de 1\$000 réis.*

*§ 2 – Todos os Oleiros serão obrigados em cada anos a cozer 3 fornadas de telha e tijolo, sob pena de 500 réis.*

*§ 3 a – A telha e tijolo que não forem bem cozidos se não venderão, sob a pena de 500 réis além de lhe ser tornada e serão obrigados, além da pena, de pagar as perdas e custas à pessoa que a comprar, e assim o preço.*

*§ 4 – Não farão telha e tijolo senão pela marca e grade da Vila; e quando alguma pessoa quizer outra marca maior ou menor pedirá à Câmara, e como acabarem a obra que hão-de fazer levarão a tal marca à Câmara, e sendo-lhe achada pagarão 500 réis, o que também se entenderá nas tijoleiras.*

*§ 5 – Os oleiros não cavarão barro em propriedade alheia sem primeiro o fazerem saber aos donos dela, e o não cavarão junto aos valados nem junto aos terreiros das oliveiras, senão afastado 3 varas da craveira, nem o cavarão nas Várzeas desta Vila sob pena de 2\$000 réis, e além da dita pena pagarão a perda que fizerem.*

*(...)*”

Foi a partir de 1801, data da criação da Intendência Geral das Minas e Metais do Reino, que a regulação da actividade mineira foi intensificada, com a publicação de diplomas demonstrativos das preocupações e necessidades do momento. As primeiras disposições foram dirigidas para a regulamentação e, principalmente, para a atribuição de concessões de exploração e cobrança de taxas sobre as minas, visando também essencialmente a indústria de extracção de metais.

Com promulgação pela rainha D. Catharina, regente em nome d’el-rei D. Sebastião, estes diplomas permitiam a venda livre dos metais sem alterações significativas das bases do regimento de Ayres do Quintal (código mineiro em Portugal

---

<sup>7</sup> Fiscal de impostos e regulador de obras

até 1836). Em 1804 foi publicado o Decreto de 28 de Novembro que proibia a exploração de minas por particulares, continuando o conceito de mina estar subjacente aos recursos metálicos.

Em 1850 surgiram as primeiras referências à exploração de pedreiras em termos de Lei (geral), na carta de Lei sobre Minas no Decreto de 25 de Julho, publicado no Diário do Governo nº. 180 de 2 de Agosto. Assim, no Capítulo IV “Da concessão de Minas” o Artigo 10º refere:

*“(...) Art. 10º Todos os jazigos de substancias mineraes, que demandarem trabalhos d’arte, só poderão ser lavrados, e os seus produtos beneficiados, com prévia licença de Governo.*

*§ unico. Um regulamento especial designará os casos em que podem lavar-se pedreiras não communs, e outros depositos mineraes por simples permissão, e o modo de a obter.*

*(...)”*

Dois anos mais tarde, em 31 de Dezembro de 1852, foi enviada à Rainha uma representação do Ministério das Obras Públicas, propondo as seguintes alterações à Carta de Lei sobre Minas<sup>8</sup>:

*“(...) Propõe-se a divisão de metais uteis, em attenção ás diferentes condições em que se acham na terra, e á diferença dos meios que têm de empregar-se nas seguintes classes: (...) 2º aquelles que podem ser aproveitados pelos proprietários do solo, ou com o seu consentimento, como são pedras, terras, etc.; (...) 4º aquelles que podem ser aproveitados por estranhos com permissão do Governo, que supra a falta do consentimento do dono do terreno, como são as pedras, ou terras, que tenham de ser empregadas em algum estabelecimento de indústria fabril, ou construções de interesse público; (...)”*

Esta proposta constituiu a base da alteração decretada no dia 31 de Dezembro de 1852 e foi publicada no Diário do Governo Nº2 de 3 de Janeiro de 1853, tendo ficado o Capítulo V “Da concessão das minas” com a seguinte redacção:

*“(...)”*

*Art. 16º As pedras de construção, arêas, terras e pedras argilosas, pyritosas, de cal, ou outras, podem ser aproveitadas sem dependencia de permissão pelo proprietario do sólo, ou com o seu consentimento.*

*Nos terrenos comuns a licença de Camara Municipal suppre o consentimento do dono do terreno.*

*Art. 17º Quando alguma das materias indicadas no artigo antecedente tiver applicação a qualquer ramo da industria fabril, ou ás construções de interesse público, poderá conceder-se authorisação para a lavra, conferida pelo Governo, precedendo informação do Governador Civil, depois de ouvir o Conselho de Distrito e o proprietario do solo.*

*(...)”*

A Direcção Geral das Obras Públicas e Minas publica, em 6 de Março de 1884, o “Regulamento sobre lavra de pedreiras”<sup>9</sup>, que logo no “TITULO I - Disposições Gerais” exara:

*“Artigo 1.º As lousas ou schistos regulares, as camadas de calcareos, de grés, de conglomerados e de grauwackes; os marnes, as argillas e as areias; as massas de rochas igneas de qualquer composição e, enfim, todos os massiços de rocha que podem ser objecto de lavra com destino ás construções públicas ou particulares, á grande e pequena ornamentação, ou a quaesquer usos economicos, comprehendem-se debaixo da denominação generica de pedreiras, e são segundo dispõe o o artigo 16.º do decreto com força de lei 31 de dezembro de 1852, de livre aproveitamento do proprietario do solo, e só podem, por isso, ser lavradas por elle ou com o seu consentimento.(...)”*

<sup>8</sup> A proposta apresentada foi publicada no Diário do Governo de 31 de Dezembro de 1852, pág. 909 a 911.

<sup>9</sup> Publicado no Diária do Governo do dia 11 de Março de 1884.

Neste diploma, além do artigo 1º já citado, são expostos também os considerandos relativamente a licenças, prazos e elementos necessários para a constituição do processo e à exploração das pedreiras.

No Título II “Preceitos a seguir sobre a lavra das pedreiras”, secção 1 “Lavra a céu aberto” são descritas as boas práticas da arte e os limites mínimos de defesa à escavação, como por exemplo os artigos 9º e 10º que referem:

“(…)”

*Art. 9º Para que seja garantida a segurança dos operarios deverão as pedreiras a céu aberto ser cortadas em degraus, quando as escavações tenham de descer a profundidades consideráveis, e ao corte das terras que as cobrem deverá dar-se taludes com as devidas inclinações.*

*Art.10 Não de verá ser permittida a lavra de qualquer pedreira à distancia inferior de 10 metros das casas de habitação ou quaisquer construções, das estradas publicas e rios navegáveis, augmentando esta distancia, de 1 metro por cada metro de altura de terra que cobrir a pedreira (...)*”

A secção II é dedicada às autorizações e boas práticas da lavra subterrânea.

O regulamento termina com o Titulo III “Da intervenção da administração na lavra das pedreiras”, que se refere à actividade fiscalizadora da administração e o Titulo IV “Disposições penaes”, que define o pagamento de coimas resultantes do não cumprimento dos regulamentos.

O Decreto de 30 de Setembro de 1892, no qual se exaram as “Disposições que Regulam o aproveitamento de substâncias minerais”, introduziu algumas alterações mas essencialmente de natureza administrativa, sendo os conceitos da prática da arte os mesmos já preconizados no “Regulamento sobre lavra de pedreiras” de 31 de Dezembro de 1852. Como se escreve na carta introdutória deste decreto:

*“(…) teve-se em vista não só realizar a simplificação dos serviços por modo a permittir a applicação da actividade do pessoal tecnico a muitos outros assumptos que interessam a administração do estado, mas facilitar tudo quanto possa contribuir para o desenvolvimento da industria mineira, sujeitando-a comtudo a condições e regras, (...)”*

Entretanto foram publicados sucessivos decretos, portarias e despachos que foram regulamentando situações específicas, como por exemplo a Portaria nº 2435, de 17 de Setembro 1920, que considera o caulino como substância concessível, a Portaria nº 2468, de 14 de Outubro 1920, que regulamentou a alúmina onde devem ser incluídos os caulinos, a Portaria nº 2530, de 11 de Dezembro de 1920, que declarou a mica como substância concessível, entre outras relativas aos minerais metálicos, carvões, águas e também de natureza fiscal e administrativa. A compilação destes diplomas e novas disposições foram presentes no Decreto nº 13 642, do 1º Semestre de 1927. A importância crescente dos recursos não metálicos, nomeadamente os utilizados na construção, está patente na introdução deste Decreto:

*“(…) facilitando o aproveitamento das fontes de riqueza que algumas pedreiras encerram e finalmente centralizando na Direcção de Minas e Serviços Geológicos todo o expediente relativo à mesma fiscalização e à estatística desta importante indústria, cujo desenvolvimento muito convém promover no nosso País onde abundam belos jazigos de materiais de construção;(…)”*

No final dos anos vinte e na década de trinta e quarenta as preocupações dirigiram-se para a regulamentação da exploração, transporte e outras disposições de natureza legislativa, em especial do carvão, petróleo e rochas betuminosas, com a promulgação de uma série de diplomas orientados nesse sentido. As águas minero-medicinais também foram objecto de uma série de diplomas regulamentares, bem como a indústria de mineração (nomeadamente de pirite e volfrâmio). O desenvolvimento da indústria de mineração reflectiu as influências associadas às necessidades da Segunda Guerra Mundial.

A 23 de Março de 1940, com a Lei nº 1979 (Lei das Bases), referente à “Legislação sobre pedreiras”, foi feita uma tentativa de actualização do Decreto 13 642. Contudo esta lei nunca foi regulamentada, tendo posteriormente sido alterada em 1976 nalguns dos seus pontos, visando a nova redacção fundamentalmente algumas disposições relativas à propriedade, lavra, aproveitamento e exploração, entre outras, pelo Decreto-Lei nº 392/76, de 25 de Maio.

Salienta-se a definição que foi dada às pedreiras na Lei nº 1979 e que se mantém no Decreto-Lei nº 392/76. A sua redacção é a seguinte:

*“(...) Consideram-se pedreiras, para todos os efeitos legais, os depósitos ou maciços de rocha e substâncias minerais úteis que não sejam ou não venham a ser incluídos na categoria de concessíveis, nos termos da lei de minas, e que possam ser explorados para fins de construção, ornamentação ou outros usos industriais.(...)”*

A alteração foi efectuada com o argumento da desactualização da Lei nº1979, quer por conter insuficiências, nomeadamente no domínio da produção de mármore e no sector de cerâmica, quer por não estar prevista a regulamentação do fecho das pedreiras e respectiva recuperação paisagística das áreas degradadas. A responsabilidade atribuída ao Estado também foi argumento para esta revisão e alteração, como é descrito:

*“(...) o Estado deverá desempenhar no sector um papel dinamizador que lhe permita disciplinar a actividade de exploração de pedreiras, impondo condições técnicas e económicas que evitem a excessiva pulverização das explorações e a delapidação de valiosos recursos naturais; (...)”*

Nova revisão legislativa foi realizada através do Decreto-Lei nº. 227/82, de 14 de Junho, no que concerne ao enquadramento legal das explorações de substâncias minerais consideradas fora do âmbito do domínio público do Estado.

Algumas das medidas tomadas tiveram por objectivo implementar a necessidade de obtenção de licença de estabelecimento para todas as unidades extractivas, a atribuição de competência licenciadora às câmaras municipais de pequenos céus abertos, desde que as explorações não necessitem de requisitos especiais de apreciação técnica elaborada da Direcção Geral da Geologia e Minas, nomeadamente não excedendo os seguintes parâmetros: mais de 15 trabalhadores afectos à actividade extractiva; os 500 cv de potência total dos meios mecânicos utilizados na exploração; profundidade de escavação superior a 10 metros.



Consolidou também a figura de “áreas cativas” já previstas, que neste diploma se clarifica e se regulamenta através do Decreto Regulamentar nº. 71/82 de 26 de Outubro, o qual também especifica as áreas mínimas de algumas pedreiras e outras disposições de carácter económico e administrativo.

No Decreto-Lei nº. 227/82, de 14 de Junho, alguns conceitos foram novamente alterados, surgindo uma dicotomia legislativa entre “depósitos minerais” e “massas minerais”, englobando o primeiro todas as substâncias concessíveis do domínio público do Estado, enquanto as massas minerais consubstanciavam os bens do domínio privado.

O termo “massa mineral” designava (...) *rochas e ocorrências minerais não qualificadas legalmente como depósito mineral; (...) enquanto pedreira, englobando todas as infraestruturas de apoio à actividade extractiva, se definia como (...) o conjunto formado por qualquer massa mineral em exploração, instalação e depósitos necessários à sua lavra, designadamente das substâncias extraídas, desperdícios e terras removidas; (...).*

No período que decorreu entre os anos quarenta e o início dos anos oitenta, além das alterações que se observaram na legislação de pedreiras, outras actividades do âmbito mineral foram também objecto de regulamentação, com incidências diferentes em cada década que espelhavam as necessidades do momento.

Assim, durante os anos cinquenta, a incidência legislativa contemplou os recursos radioactivos. Em Março de 1954 foi criada a Junta da Energia Nuclear, substituindo a anterior Companhia Portuguesa de Rádio, antecedendo uma série de diplomas relacionados com estes recursos minerais.

Os anos sessenta foram marcados principalmente por preocupações relacionadas com a segurança, acidentes de trabalho e doenças profissionais.

Também as águas minerais e os minerais não metálicos (nomeadamente o quartzo e o feldspato) foram visados na legislação publicada nos finais dos anos sessenta.

Durante a década de setenta a legislação incidiu principalmente sobre a indústria petrolífera, orientada em especial no respeitante às regras e taxas aplicadas à atribuição de direitos de prospecção e pesquisa e concessão de exploração.

No final da década de setenta e nos anos oitenta a legislação foi dominada pela problemática das pirites.

Em 18 de Janeiro de 1985 foi publicado o Decreto-Lei que condensa toda a legislação até então dispersa, bem como outros regulamentos respeitantes às normas de segurança e higiene de trabalhadores das minas e pedreiras nos locais de trabalho.

A entrada de Portugal na União Europeia impôs a necessidade de compatibilização com o quadro legal dos tratados de adesão, resultando na aproximação

e harmonização da legislação dos diferentes países intercomunitários, tendo assim de contemplar todos os recursos actualmente passíveis de utilização económica, através da actualização de uma série de diplomas e ajustamentos.

Este aspecto constituiu um dos factores considerados no novo regime jurídico geral da revelação e aproveitamento dos recursos geológicos sujeitos à disciplina imposta pelo Decreto-Lei 90/90.

Este Decreto-Lei 90/90, publicado em 16 de Março, contempla a Legislação sobre os Recursos Geológicos e engloba um conjunto de diplomas específicos direccionados para o regulamento de exploração das águas de nascente, águas mineroindustriais, águas minerais, recursos geotérmicos, depósitos minerais e pedreiras. Em 22 de Maio do mesmo ano, o Decreto-Lei 162/90 aprova o regulamento geral de segurança e higiene nas minas e pedreiras, revogando o Decreto-Lei nº. 18/85 e a Portaria nº. 598/90, de 31 de Julho, estabelece o pagamento de taxas a que fica sujeito o exercício das actividades de prospecção, pesquisa e exploração dos recursos geológicos. É este o enquadramento legislativo regulador da actividade mineira actualmente em vigor.

O Decreto-Lei nº. 89/90, de 16 de Março, que regula o aproveitamento das massas minerais, é vulgarmente conhecido como “Lei de Pedreiras”.

Neste diploma os conceitos de massa mineral e de pedreira continuam a ser os mesmos do Decreto-Lei 227/82, e a ter praticamente a mesma redacção.

Das alterações preconizadas pelo Decreto Lei 90/90 deve destacar-se o conceito de recursos geológicos, o qual é definido como sendo “(...) *os bens naturais existentes na crosta terrestre susceptíveis de aproveitamento económico (...)*”, integrados ou não no domínio público, com a excepção dos hidrocarbonetos regulados por diploma específico. Com este conceito foram também criadas dois tipos de áreas: as Áreas Reservadas (sobre as quais incidem direitos decorrentes de licenças de prospecção e pesquisa ou direitos de exploração) e as Áreas Disponíveis, as restantes.

Sublinha-se também a particular atenção que merecem, na generalidade dos diplomas, as questões decorrentes da protecção do ambiente, numa óptica de compatibilização do equilíbrio ecológico com o bom aproveitamento dos recursos nacionais, assim como a salvaguarda destes mediante o estabelecimento de Áreas de Reserva onde a sua exploração reveste carácter prioritário.

Durante os anos noventa as atenções mantêm-se centradas nos recursos não metálicos, em virtude da conjuntura internacional adversa no que concerne aos recursos metálicos. Tomam também relevância os problemas associados aos impactes ambientais, principalmente por necessidade de adequação aos diplomas publicados no quadro da União Europeia.

As problemáticas dos resíduos e das emissões (gasosas, líquidas e particuladas) para o meio ambiente foram as que constituíram a preocupação prioritária, em especial durante a última metade da década de noventa. As sistemáticas restrições crescentes às emissões industriais obrigaram as empresas a equiparem-se com dispositivos de depuração dos seus efluentes e a procederem ao melhor controlo e escoamento dos resíduos industriais produzidos, quer através de tratamento prévio e/ou encaminhamento para aterros específicos quer da reutilização dos subprodutos na própria unidade ou como matérias primas de outro sector industrial. De realçar o esforço de cooperação da indústria cerâmica, principalmente a do sector estrutural de construção, no escoamento de alguns subprodutos através da sua incorporação nas pastas cerâmicas utilizadas.

### **2.3. Estudos de matérias primas argilosas para fins cerâmicos.**

A procura dos recursos minerais que constituam matérias primas cerâmicas data desde o aparecimento da cerâmica, e a sua selecção da necessidade de produção de materiais de melhor qualidade.

Os primeiros estudos encontrados, publicados em Portugal, sobre o aptidão cerâmica de matérias primas nacionais para fins cerâmicos, datam de 1892 (1ª edição) *in* “Estudo Químico e Tecnológico Sôbre a Cerâmica Portuguesa Moderna” de Charles Lepierre, (Lepierre, 1912). Neste trabalho, o autor analisa uma série de matérias primas de diferentes proveniências e caracteriza-as do ponto de vista químico<sup>10</sup> e tecnológico.

Para as regiões que abrangem a região de Aveiro e a margem direita do rio Tejo pertencente à Bacia Terciária do Baixo Tejo, o autor refere, no que respeita à cerâmica de construção, olaria e ao fabrico de louça comum, os locais de Azurva (Margas de Azurva) e Barra do Eixo, próximo de Aveiro, com as seguintes características:

#### **“Margas de Azurva”**

<i>Côr primitiva</i>	-----	<i>Cinzento muito claro</i>
<i>Côr depois de calcinada</i>	----	<i>Cinzento claro</i>
<i>Carbonato de Cálcio</i>	-----	52,5%
<i>Areia</i>	-----	6,0%
<i>Argila</i>	-----	41,5%

#### **“Barro do Eixo”**

<i>Côr primitiva</i>	-----	<i>Cinzento escuro</i>
<i>Côr depois de calcinada</i>	----	<i>Cinzento até tejolo</i>
<i>Calcário</i>	-----	4%
<i>Resíduo por levigação</i>	-----	25%

---

<sup>10</sup> O autor só procedeu à determinação da composição química nas matérias primas mais nobres, para faiança. Para a cerâmica comum apenas refere a cor primitiva, a cor depois de calcinada (1000 °C), a existência ou não de carbonatos e quantidade de resíduo (obtido por levigação no aparelho de Noubel – passagem de uma corrente de água pelo material a analisar).

Em Tomar, no lugar de Asseiceira, existiam seis oleiros e em Argea, perto de Torres Novas, Assentiz, Argea, Bezelga de Cima e, mais a sul, em Santarém e Casal da Charneca (concelho de Santarém), também se fazia louça e materiais de construção, correspondendo estes locais a zonas onde afloram as “Argilas de Tomar.

As características tecnológicas determinadas são as seguintes (Lepierre, *op. cit.*):

**“Barro de Tomar n°1”**

*Cor primitiva ----- Alaranjado Claro*  
*Côr depois de calcinada ----- Tejolo vivo*  
*Carbonatos não tem*  
*Resíduo ----- 39%*  
*Conclusão: Argila ferruginosa ordinária*

**“Barro de Tomar n°2”**

*Cor primitiva ----- Alaranjado escuro*  
*Côr depois de calcinada ----- Tejolo vivo*  
*Não tem carbonatos*  
*Resíduo ----- 42%*  
*Conclusão: Argila ferruginosa, muito parecida com a anterior.*

**“Argila de Argea”**

*Cor primitiva ----- Alaranjado claro*  
*Côr depois de calcinada ----- Tejolo vivo*  
*Não tem carbonatos*  
*Resíduo ----- 37%*  
*Conclusão: Argila ferruginosa impura.*

**“Argila de Santarém”**

*Cor primitiva ----- Amarelo alaranjado*  
*Côr depois de calcinada ----- Tejolo vivo até cinzento escuro*  
*Não tem carbonatos*  
*Resíduo por levigação ----- 15%*  
*Conclusão: Argila ferruginosa impura.*

**“Argila de Casal da Charneca (concelho de Santarém)”**

*Cor primitiva ----- Amarelo*  
*Côr depois de calcinada ----- Vermelho sujo*  
*Carbonatos ----- Pequena quantidade*  
*Resíduo por levigação ----- 40%*  
*Uso ----- Louça comum*

Foi nos anos 60 e, fundamentalmente na década de 70, que se deram os primeiros passos para o desenvolvimento e conhecimento das matérias primas argilosas para a indústria cerâmica de construção, com a realização e/ou publicação crescente de trabalhos orientados para a caracterização mineral, química, física e das propriedades cerâmicas destes materiais. Neste contexto, podem-se citar os seguintes trabalhos:

Lapa (1962, 1965 e 1968) foi um dos precursores do estudo das argilas, e da sua aplicabilidade industrial. Nos trabalhos publicados além da composição mineral e granulométrica das argilas também estuda o seu comportamento térmico através dos ensaios térmicos diferenciais, gravimétricos e dilatométricos.

Braga e Seabra (1967) apresentaram um estudo da mineralogia (DRX), químico (FRX) e das propriedades cerâmicas de algumas argilas nacionais. Os parâmetros avaliados foram a análise granulométrica, a plasticidade, a resistência pirosópica, contracção linear (110 °C e a 1250 °C), densidade aparente, porosidade aparente, capacidade de absorção de água (1250 °C) e a cor de queima, além de terem executado ensaios térmicos diferenciais, gravimétricos e dilatométricos.

Em 1976 foi publicado o estudo sobre as argilas da região entre Rio Maior e Alcobaça (Sinclinal de A-dos-Francos), recolhidas em formações cartografadas como Jurássico Superior, onde numa série de artigos pertencentes a diferentes autores, mas trabalhando as mesmas argilas, é feita a sua caracterização (Manuppela e Moreira, 1976; Serrano, 1976; Moura e Grade, 1976). De realçar o ponto II – Mineralogia e Quimismo, onde Serrano (*op.cit.*) fez o estudo mineralógico, químico e térmico, tendo concluído que os minerais argilosos predominantes são a caulinite e a illite e, em algumas argilas, a montmorilonite e minerais argilosos interestratificados; e o ponto III onde Moura e Grade (*op.cit.*) apresentaram resultados relativos a ensaios tecnológicos (na matéria prima, na secagem e na cozedura), tendo constatado que as argilas têm baixo teor em alumínio, e que os óxidos fundentes podem atingir proporções elevadas, e que a existência de carbonatos de cálcio em algumas argilas pode alterar a textura superficial e apresentar em cru uma baixa resistência mecânica à flexão.

Em 1980, Grade e Moura apresentaram o estudo químico, mineralógico e tecnológico das argilas especiais pliocénicas dos jazigos de Pombal e Barracão, em relação às quais Teixeira e Zbyzeswski (1951) já salientavam a sua importância nos domínios de aplicação destas argilas. As características determinadas salientam o elevado conteúdo em alumina, sendo a mineralogia das argilas do Barracão essencialmente caulínica enquanto a de Pombal é calinítico-ilítica exibindo com frequência minerais do tipo vermiculítico e montmorilonítico. Os níveis de cor clara, com boas características tecnológicas, permitem a sua utilização em materiais cerâmicos de maior valor acrescentado como as faianças decorativas ou mesmo no sector dos sanitários. Nestes depósitos, com maior frequência no de Pombal, ocorrem níveis de matérias primas de menor valor, penalizadas pela cor (vermelha) e que exigem maiores cuidados de produção, principalmente na fase de secagem devido à existência de minerais argilosos muito expansivos.

Grade e Moura (1983) mostraram o resultado do estudo de caracterização química, mineralógica e tecnológica em amostras argilosas da região de Aveiro, Ílhavo e Vagos pertencente ao Cretácico superior, realizado em argilas obtidas por sondagens. Verificaram que o mineral com maior predominância é a illite, e em algumas amostras observaram maior percentagem de minerais de montmorilonite. Constataram também que

a resistência mecânica à flexão em cru é elevada e a secagem deve ser cuidada devido à existência de minerais argilosos muito expansivos. Os autores verificaram a apetência destas matérias primas para a indústria de materiais de construção estrutural e recomendaram a utilização dos níveis muito plásticos e ricos em argilas expansivas com outras matérias primas menos plásticas, no sentido de obter pastas “equilibradas”, minimizando os problemas principalmente de secagem.

Em 1985 foi editado o “Catálogo das Argilas Portuguesas utilizadas na indústria cerâmica”, (Grade e Moura,1985) com as propriedades e comportamento cerâmico de argilas amostradas nos centros produtores de matérias primas para a indústria cerâmica. Compreende análises químicas e mineralógicas (da amostra integral e da fracção de grão de dimensão inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e outros ensaios tais como: limites de consistência de Atterberg, dilatométrica e, a várias temperaturas de cozedura, ensaios de resistência mecânica à flexão em três pontos de apoio, retracção linear e absorção de água. Os valores relativos aos ensaios cerâmicos são obtidos a partir de provetes extrudidos manualmente e sem câmara de vácuo.

Barbosa (1985) publicou o trabalho sobre a coluna estratigráfica dos sedimentos cretácicos de Aveiro–Vagos, onde fez uma análise da evolução granulométrica, mineralógica e química, tendo constatado que a unidade de *Argilas de Aveiro-Vagos* (“*Argilas de Aveiro*”) é mais rica em minerais montmorilonitóides para as camadas basais ou para os bordos da bacia.

Ainda em 1985 foi conhecido o trabalho sobre as características das argilas do Algarve (Manuppela et al, 1985), em que só a primeira parte “Litoestratigrafia e Amostragem” foi publicada, mostrando os diferentes levantamentos estratigráficos de barreiros em lavra ou abandonados de idades geológicas diferentes.

Em 1987, Grade e Moura apresentaram um estudo das argilas da região Bragança, onde focaram os seus aspectos químicos, mineralógicos e cerâmicos. Este estudo indica que as argilas têm uma mineralogia constituída por quartzo, illite e caulinite, ocorrendo por vezes minerais de montmorilonite; a sua composição química apresenta baixa percentagem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e alta de  $\text{K}_2\text{O}$  e a granularidade é bastante grosseiras sendo a fracção siltosa normalmente superior a 50% e a argilosa inferior a 5%. A resistência mecânica em cru foi considerada intermédia.

Grade e Moura (1991) apresentaram o trabalho sobre a geologia do jazigo de Aguada de Cima. Neste estudo referem que as potencialidades das argilas aí ocorrentes permitem a possibilidade do seu aproveitamento para o fabrico de cerâmica de construção, estrutural e de revestimento e algumas com adequabilidade para a indústria de sanitários, cerâmica utilitária e decorativa, ou mesmo para porcelana eléctrica ou grés cerâmico.

Pereira (1993) publicou um estudo sobre trabalhos de prospecção na região de Anadia, evidenciando a ocorrência de um depósito de argilas ílítico-cauliníticas muito plásticas e elevada resistência mecânica, a que o autor chama de especiais, e que são a continuação lateral para sul das argilas que afloram em Águeda.

Finalmente, em 2000, devem referir-se o trabalho de Coroado et. al. (2000) que aborda os problemas de perdas de propriedades cerâmicas associada à reabsorção de água após secagem em argilas ílítico-esmectíticas e o trabalho de Ferraz *et.al.* (2000a e b) que caracteriza, para fins cerâmicos, as argilas cauliníticas da bacia de Alvarães e também as argilas vermelhas que intercalam as argilas claras daquela bacia.

Os estudos tecnológicos relativos às argilas cauliníticas não foram, sistematicamente, abordados, pois a aplicação industrial destes materiais é feita noutros segmentos da indústria cerâmica e na produção de outros materiais como o papel (quer como “filler” quer como “coating”), em cargas para tintas, cargas para borrachas, etc. Outras argilas que ainda não foram industrialmente exploradas e que são utilizadas na produção de outros materiais, como a palygorskite comercialmente conhecida por atapulgite (Carvalho, 1969; Dias, 1998) e a bentonite (Antunes *et.al.*, 1998) também não foram motivo de abordagem.

As areias, que constituem um recurso muitas vezes associado às argilas, também não foram consideradas. No entanto, em virtude do seu crescente valor económico e procura, é cada vez mais interessante a elaboração de estudos de caracterização e beneficiação, para identificação das possíveis aplicações.

Finalmente, deve-se salientar os estudos de estratigrafia, sedimentologia e cartografia geológica entretanto publicados, por constituírem meios de identificação litoestratigráfica de unidades produtivas, que no caso presente serviram de suporte aos estudos tecnológicos efectuados.

#### ***2.4. Características das matérias primas argilosas dos principais centros produtores de argilas em Portugal***

A diversidade genética e a idade da formação geológica são aspectos relevantes que influenciam as propriedades químicas, mineralógicas e, consequentemente, cerâmicas das matérias primas argilosas para a indústria cerâmica. Assim, a génese destes materiais geológicos pode estar associada a ambientes marinhos, continentais, lacustres, aluvionares e de alteração meteórica ou hidrotermal, com evoluções mais ou menos drásticas, pertencendo a idades tão diferentes que vão desde o Paleozóico ao Quaternário.

Alguns dos valores apresentados são o resultado da recolha bibliográfica publicada que incidiu principalmente, quando não se dispunha de outra informação, nos

intervalos dos teores químicos de certos elementos. Os outros resultados, relativos à granularidade, limites de consistência de Atterberg e parâmetros cerâmicos (retracção, resistência mecânica à flexão e absorção de água), foram obtidos segundo os procedimentos utilizados neste trabalho, e constam no capítulo 3. Exceptuam-se as curvas de cozedura e as temperaturas máximas, que foram consideradas segundo os objectivos de cada trabalho.

#### **2.4.1. Barreiros de argilas do Precâmbrico e do Paleozóico**

Não estão publicados quaisquer resultados com objectivos de caracterização tecnológica de matérias primas argilosas portuguesas provenientes de explorações, para fins cerâmicos, do Precâmbrico e do Paleozóico. Exceptuam-se algumas indicações relativas à cozedura de xistos ardosíferos do Silúrico da região de Valongo, em Moura e Grade (1978 e 1991), que determinam a transformação mineralógica que ocorre com a cozedura e respectiva expansão, que indicia possível utilização na indústria de agregados leves.

Outras informações de utilização de matérias primas pertencentes ao Complexo Xisto Grauváquico ante-Ordovícico foram obtidas num relatório interno do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (Marques, 1998), num trabalho realizado pelo CTCV para a APICC sobre o sector extractivo para a indústria de construção (Marques, 1993) e, também, um estudo interno do CTCV relativo a xistos do Carbónico Inferior da zona de Saboia (Odemira).

No relatório interno do CTCV estuda-se uma matéria prima xistosa da zona da Marofa (Castelo Rodrigo), de idade ante-Ordovícico (Complexo Xisto Grauváquico). A análise mineralógica indica que o material de alteração proveniente dos xistos é essencialmente ilítico-caulinítico, incluindo também alguma quantidade de esmectite. Do ponto de vista textural a fracção de grão  $> 63 \mu\text{m}$  corresponde a 18%, a fracção argilosa ( $< 2 \mu\text{m}$ ) corresponde a 17%, e a fracção silto-argilosa ( $< 20 \mu\text{m}$ ) corresponde a 78%. Os ensaios cerâmicos efectuados apresentam valores médios de resistência mecânica à flexão em seco e em cozido a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , de  $15 \text{ kgf/cm}^2$  e  $22 \text{ kgf/cm}^2$ , respectivamente, com retracção em seco de 2%, enquanto que em cozido se regista uma dilatação de 0,5%. A absorção de água em cozido é bastante elevada, com valores da ordem de 31%. A proposta do estudo indica a incorporação destes materiais em lotes com argilas mais plásticas da zona (de idade Terciária).

No trabalho realizado para a Associação Portuguesa dos Industriais de Cerâmica de Construção (APICC), actual Associação Portuguesa dos Industriais de Cerâmica (APICER), não são apresentados valores de matérias primas, mas apenas das pastas utilizadas em diferentes empresas cerâmicas. Constata-se a utilização de xistos provenientes da zona do Fundão, também pertencentes ao Complexo Xisto Grauváquico,



numa pasta cerâmica utilizada para a produção de cerâmicos de construção. Os resultados de resistência mecânica à flexão (baixos), de retração (baixos) e absorção de água (elevados) indicam a natureza xistosa da matéria prima.

No trabalho referente à zona de Sabóia (Marques, 1996) são estudadas duas argilas de matérias primas xistosas pertencentes ao Carbónico Inferior. A mineralogia das argilas mais ricas em fracção argilosa (<2 µm, entre 34,6 e 40,8%; <20 µm, entre 66,5 e 75,7%; <63 µm, entre 86,2 e 77,6%) é constituída por illite (predominante) e caulinite, registando-se também a presença de clorite em menor quantidade. As características destas argilas são semelhantes, apresentando plasticidade baixa (LL 28% e IP 12%), humidade de extrusão entre 16 e 17%, com valores médios de resistência mecânica à flexão<sup>11</sup> em seco de 38 a 41 kgf/cm<sup>2</sup> e em cozido a 850°C e 900°C de, 34 kgf/cm<sup>2</sup> e 45 kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Para temperaturas mais elevadas a disparidade dos valores é, contudo, mais elevada, situando-se, numa determinada amostra para 950°C, as diferenças entre 137 kgf/cm<sup>2</sup> e 50 kgf/cm<sup>2</sup> e para 1000° C as diferenças entre 147 kgf/cm<sup>2</sup> e 55 kgf/cm<sup>2</sup>; as retrações na secagem (~5%) são também semelhantes no caso das duas argilas, e às temperaturas consideradas cerca de 0,1%. A absorção de água dos corpos de prova cozidos é também idêntica, com valores da ordem de 12 a 13%. Note-se que as características destas argilas não se afastam dos valores obtidos para as matérias primas do Complexo Xisto Grauváquico supracitadas.

Verifica-se no entanto que, citando apenas os trabalhos publicados sobre as formações aflorantes na região de Badajoz, próximo da fronteira de Elvas, numa série de barreiros, onde se exploram matérias primas argilosas pertencentes a este período da geo-história, estudados por vários autores, se pode perspectivar o aparecimento de explorações no nosso território em zonas próximas, com enquadramento geológico semelhante. Assim, podem citar-se os seguintes trabalhos:

*Quadro 2.1- Estudos publicados das principais explorações espanholas de matérias primas cerâmicas argilosas do Precâmbrico e Paleozóico situadas próximo da fronteira (Badajoz – Elvas)(Armenteros, 1996).*

Zona	Idade	Mineralogia	Autores	Obs.
Badajoz (Salvaterra de los barros)	Precâmbrico	Esmec - Caul	Ramos et al. (1974)	Alteração de xistos
Badajoz (Cristina)	Ordovícico	Caul. – Illite	Mesa e Ramos (1976)	Alteração de xistos
Badajoz (Garlitos)	Ordovícico	Caul. – Illite	Ramos et al. (1986)	Xistos c/ arenitos intercalados
Badajoz (La codozera)	Ordov. – Silúrico	Caul. – Illite	Mesa e Ramos (1980)	Xistos argilosos
Badajoz (Alange)	Devónico	Caul. – Illite	Mesa (1986)	Xistos aluminosos
Badajoz (vários jazigos)	Carbónico	Caul. – Illite	Quesada et al. (1983)	Xistos carbonosos

<sup>11</sup> Os ensaios cerâmicos destas argilas foram executados com as especificações de operação idênticas que os deste trabalho.

*Quadro 2.2 – Resultados das análises químicas efectuadas em xistos argilosos do Precâmbrico e do Paleozóico.*

	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P.R. (%)
Precâmbrico sup. – Câmbrico inf. (Badajoz)	64 – 75	13 – 19	2 - 4	0,3 – 0,4	0,9 – 2,3	4 – 4,5	0,4 - 1	0,4 – 1,0	3,5 – 11,0
Ordovícico (Badajoz)	56 – 60	25 – 30	0,5 - 1	0,1 – 1,5	0,2	2,4 – 5,2	0,6	1,0 – 1,5	4,1 – 10,3
Devónico (Badajoz)	50 - 54	34	1 - 3	0,1 – 0,5	0,25	2 – 2,5	0,4 – 0,6	1,0 – 2,0	–
Carbónico (Badajoz)	60 - 70	27 – 35	2,5 - 7	0,1 – 1,5	0,5 – 2,5	3,3 – 6,3	–	–	–
Ordovícico (Valongo)	51 - 55	21 – 26	7 - 9	0,06 – 1,8	2,3 - 1	3,4 – 3,6	0,92 – 1,35	1,0 – 1,2	5,5 – 7,0

Do quadro 2.2 observa-se que as composições químicas do afloramento de Valongo não se afastam das correspondentes para os demais jazigos da zona de Badajoz, exceptuando principalmente o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresenta valores elevados relativamente aos outros afloramentos. De notar o baixo conteúdo de CaO e MgO, traduzindo ausência de carbonatos.

#### **2.4.2. Barreiros de argilas do Mesozóico**

As explorações de argilas secundárias ou redepositadas distribuem-se pelas orlas Meso-Cenozóica (ocidental e setentrional) e estão associadas a depósitos de idades diferentes, fundamentalmente do Triásico, do Jurássico Superior e do Cretácico Superior.

As argilas do Triásico, incluídas essencialmente no termo AB1 do Grés de Silves (Palain, 1976), são exploradas actualmente em dois pólos localizados em Santa Catarina da Fonte do Bispo (Tavira) e no Pontão (Avelar). Evidências de instalações industriais cerâmicas abandonadas podem ainda ser observadas próximo de afloramentos desta formação, nomeadamente em Avelar e Ferreira do Zêzere. As propriedades destas matérias primas são apresentadas, considerando os valores máximos e mínimos dos resultados obtidos.

Em Santa Catarina da Fonte do Bispo (Marques, 1999) as 5 amostras de argilas recolhidas apresentaram as seguintes características texturais: granulometria silto-argilosa e arenosa, onde quantitativamente a fracção > 63 µm vale entre 18,6% e 1,8%, situando-se e a fracção argilosa (< 2µm) entre 33,0% a 44,7% e a fracção <20 µm entre 69,11% e 91,52%. No que diz respeito à sua mineralogia as argilas são, essencialmente, ilíticas, com quantidades subordinadas de caulinite e esmectite. Os limites de plasticidade de Atterberg situam-se entre os valores seguintes: limite de liquidez de 22,4 a 41,1%; limite de plasticidade de 17,1 a 26,4% e, o índice de plasticidade oscila entre 4,9 e 14,7%.

Dos ensaios cerâmicos obtiveram-se, para a retracção verde-seco, variações entre 4,5 e 6,2 % e a resistência mecânica à flexão em três pontos dos provetes secos oscilou

entre 36 kgf/cm<sup>2</sup> e 60 kgf/cm<sup>2</sup>. Em cozido (900° C, 950° C e a 1000° C) os valores obtidos estão contidos na tabela 2.1. Relevante, nestas argilas, são os valores máximos de resistência mecânica para as temperaturas observadas, os intervalos de retracção com valores também relativamente baixos e os baixos valores mínimos do intervalo de absorção de água para as temperaturas de cozedura mais elevadas.

As características das matérias primas que afloram no Pontão (Avelar) e as propriedades tecnológicas não foram ainda objecto de publicação; sabe-se, contudo, que são intensivamente aplicadas no fabrico de agregados de argila expandida.

*Quadro 2.3 – Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas de Sta. Catarina de Fonte do Bispo.*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	4,5 – 6,2	1,1 – 1,9*	1,69 – 3,83*	1,96 – 5,52*
R. M. F. (kgf/cm <sup>2</sup> )	36 – 60	57 – 198	95,0 – 332,0	154 – 406
Absorção de água (%) (H.Ext (%) 17 – 20,5)		8,4 – 17,6	3,5 – 16,7	0,5 – 16,5

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

Dos depósitos do Jurássico superior, que são explorados na orla ocidental e se distribuem com expressão mais significativa entre Leiria e Torres Vedras, existe vasta informação. Assim, considerando as características das diversas matérias primas exploradas nas diferentes regiões, é possível salientar:

### **. Região de Torres Vedras**

As informações obtidas na região de Torres Vedras, relacionadas com 10 sondagens e frentes de exploração do barreiro da Cerâmica Torreense (6 amostras de argila), apontam para uma mineralogia essencialmente caulinítica-ilítica ou caulinítica-micácea, aparecendo associadas nalgumas camadas esmectite e interestratificados esmectite-ilite. A distribuição dimensional de grão efectuada proporcionou os resultados seguintes: fracção arenosa (> 63 µm) 3,4 - 14%; fracção siltosa (63 – 2 µm) de 32 - 52% e fracção argilosa (< 2µm) 40 - 68% (<20 µm 58,2 - 92,1%). Os intervalos de valores obtidos para os limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg são: LL 35,2 a 52,6; LP 20,7 a 27,0 e IP 14,5 a 25,6. Os parâmetros cerâmicos constam no quadro 2.4. Os intervalos da composição química encontram-se no quadro 2.5.

*Quadro 2.4 – Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas de Torres Vedras recolhidas no barreiro da fábrica Torreense.*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	3,0 – 8,0	0,1 – 2,2*	0,3 – 3,8*	0,37 – 5,88*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	46 – 148	91 – 307	112 – 331,0	150 – 347**
Absorção de água (%) HE (17 – 21,7)		7,8 – 13,2	4,8 – 13,1	2,2 – 12,1

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

\*\* Alguns provetos apresentaram defeitos de sobrecozedura

## .Cruz da Légua

As argilas amostradas na bacia da Cruz da Légua (Marques, 1997) apresentam uma composição mineral essencialmente caulinítica e ilítica. A composição química revelou teores situados nos intervalos de valores constantes no quadro 2.6. A distribuição textural registada, respectivamente para a fracção arenosa, siltosa e argilosa, foi de 5,2 a 24,8%; 37,9 a 51,7% e 37,4 a 55,4%, e para a fracção <20  $\mu\text{m}$  foi de 64,4% a 86,6%. Os parâmetros de algumas propriedades cerâmicas determinados para uma curva de cozedura de 10°C/min, variam dentro dos valores constantes no quadro 2.5.

Quadro 2.5 – Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas provenientes da bacia da Cruz da Légua

	Seco (110 °C)	950 °C	1000 °C	1050 °C
Retracção linear (%)	4,0 – 8,12	0,13 – 1,40*	0,23 – 2,88*	2,27 – 3,60*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	35 – 96	106 – 247	123 – 312	165 – 322
Absorção de água (%)	Hex. 18,6 – 20,2	10,5 – 12,2	7,8 – 14,6	7,3 – 9,5

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

O quadro 2.6 evidencia os limites máximos e mínimos correspondentes aos elementos maiores determinados por FRX.

Quadro 2.6 – Resultados das análises químicas efectuadas em argilas de depósitos do Jurássico Superior

	SiO <sub>2r</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
Torres Vedras*	57 – 65	17 – 22	6 – 10	1,0 – 1,8	1,3 – 1,8	0,2 – 0,3	0,03 – 0,12	0,2 – 0,4	2,2 – 4,2	0,07 – 0,2	4,9 – 6,9
Cruz da Légua*	50 - 59	16 – 19	7 – 12	1,2 – 3,2	0,9 – 1,0	5,8 – 0,03	0,06 – 0,2	0,2 – 0,3	2,3 – 3,2	0,07 – 0,1	6,2 – 13,8
Alcobaça** - Rio Maior	55,7	16,43	6,85	1,73	0,85	4,03	-	0,39	3,21	-	10,87
Bombarral* Torres Vedras	63,3	17,2	6,08	1,2	0,51	0,05	-	1,17	3,61	-	7,00

\* retirados de relatórios para a fábrica Torreense e estudos internos no centro, respectivamente Marques, 1999 e Marques 1997

\*\* valores retirados de Grade e Moura (1985).

## . Albergaria dos Doze (Vale Juncal)

Neste barreiro foi estudada uma amostra resultante de amostragem em canal efectuada de toda a frente da qual não se dispõe de informação relativamente à composição química. A mineralogia argilosa é essencialmente ilítica-caulinítica e a granularidade apresentou a seguinte distribuição: areia 7,4%; silte 41,1% e argila 51,5%, sendo também < 20  $\mu\text{m}$  85,3%). Os limites de consistência são os seguintes: LL 38,6%, LP 19,3% e IP 19,3%. Os parâmetros cerâmicos são os que figuram no quadro 2.7, determinados para uma curva de cozedura de 10°C/min. com 1 hora de patamar à temperatura máxima e para uma humidade de extrusão de 17,6% (base húmida).

Em função dos valores obtidos verifica-se que as matérias primas argilosas, associadas às bacias do Jurássico, possuem genericamente aptidão de utilização na

indústria cerâmica de construção, nomeadamente com boas características para o sector da telha, cujo valor acrescentado do produto é superior aos do tijolo e abobadilha.

Quadro 2.7 – *Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro de Vale do Juncal.*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	6,35	0,71*	1,33*	2,20*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	61	164	179	205
Absorção de água (%)	-	11,6	11,1	9,5

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

Também importantes são os barreiros incluídos nos depósitos do Cretácico, entre os quais os observados na zona da actual bacia de Aveiro, que constituem um dos objectivos de estudo e caracterização neste trabalho, embora existam resultados já publicados relativos às argilas da região de Aveiro, por Grade e Moura (1985).

As argilas estudadas por estes autores têm granularidade fina, uma vez que a fracção argilosa corresponde a 60,7% nas argilas de Aveiro, a 71,9% nas argilas de Ílhavo e a 31,3% nas argilas de Vagos; a fracção arenosa praticamente não tem significado nas argilas de Aveiro e Ílhavo, correspondendo-lhe os valores 2,7% e 0,2%, respectivamente, sendo a argilas de Vagos mais grosseira apresentando 62,5% de fracção siltosa e 5,6% de fracção arenosa; a composição química destas argilas é apresentada no quadro 2.8, onde se pode constatar os teores relativamente elevados de K<sub>2</sub>O e os teores de perda ao rubro também relativamente elevados; a composição mineral mostra predomínio de ilite/mica e quartzo e, acessoriamente, feldspatos e goethite na amostra integral, enquanto que a fracção < 2 µm consta de caulinite, esmectite e interestratificados irregulares ilite/esmectite nas argilas de Ilhavo e Vagos. Os limites de consistência indicam que as argilas de Aveiro, Ílhavo e Vagos têm plasticidade boa a elevada, com valores médios do limite de liquidez 48,8%; 60,3% e 45,9% e valores médios do índice de plasticidade 13,6%; 24,6% e 15,2%, respectivamente.

Grade e Moura (1985) apresentaram também valores relativos a argilas cretácicas exploradas na região de Paderne. O cortejo mineralógico obtido foi ílítico caulinítico, a distribuição do grão indica para a fracção > 63 µm a percentagem de 10,8%, para o intervalo 63 – 2 µm de 67,3% e para a fracção < 2 µm 21,9%; os valores obtidos para os limites de consistência de Atterberg são, LP 23,5%, LL 40,0%, e para o índice de plasticidade foi encontrado o valor 16,5%. A composição química determinada para estas matérias primas consta no quadro 2.8.

*Quadro 2.8 – Resultados das análises químicas efectuadas em argilas de depósitos do Cretácico*

	SiO <sub>2r</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
Aveiro*	59,5	17,76	4,91	1,96	-	0,43	-	0,28	5,05	-	10,07
Ilhavo*	52,73	18,25	6,48	1,96	-	0,40	-	0,39	4,87	-	11,56
Vagos*	64,11	15,98	3,95	1,56	-	0,41	-	0,37	4,62	-	9,87
Paderne* (Loulé)	67,65	15,65	4,98	0,91	0,47	0,28	-	2,58	2,58	-	6,62

\* valores retirados de Grade e Moura, 1985

### 2.4.3. Barreiros de argilas do Terciário

As zonas de exploração de matérias primas argilosas para a indústria cerâmica de idade terciária estão localizadas nas Orlas e, também, em depósitos terciários aflorantes em depressões do maciço Hespérico.

Tal como as argilas cretácicas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”, também as argilas terciárias (Miocénico superior) da unidade “Argilas de Tomar”, que afloram na margem direita do rio Tejo, são estudadas pormenorizadamente neste trabalho, no sentido de conhecer a sua variabilidade e apetência como matérias primas cerâmicas. No entanto, foram já publicados por Grade e Moura (1985) alguns dados sobre as argilas desta unidade. A granularidade é fina nas argilas de Santarém, com fracção argilosa correspondente ao valor médio 78,4% e nas argilas de Tomar e Lisboa, com fracção siltosa correspondente aos valores médios 71,9% e 77,0%, respectivamente. A composição mineral é essencialmente constituída por quartzo, ilite e caulinite, podendo ocorrer esmectite e clorite. A composição química encontra-se referida no quadro 2.9. Quanto aos limites de consistência nas argilas de Tomar, Santarém e Lisboa apresentam os valores do limite de liquidez 54,4%, 67,5% e 49,4% e os valores do índice de plasticidade 25,9; 24,0 e 21,0%.

*Quadro 2.9 - Resultados das análises químicas efectuadas em argilas de depósitos do Terciário da bacia do baixo Tejo*

	SiO <sub>2r</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
Tomar*	64,7	15,8	5,6	1,16	0,65	0,17	-	0,45	3,20	-	7,80
Santarém*	62,6	18,1	6,5	0,55	0,93	0,23	-	0,19	2,07	-	9,04
Lisboa*	64,7	15,8	5,36	1,34	0,50	0,70	-	0,83	3,61	-	6,90

\* valores retirados de Grade e Moura, 1985

Dados relativos a características de matérias primas argilosas incluídas nas bacias interiores de idade terciária (a este e nordeste de Coimbra), também estão disponíveis em relatórios internos de trabalhos realizados pela Unidade de Matérias Primas do C.T.C.V, que foram consultados com a anuência dos proprietários dos respectivos barreiros bem como do resultado de sondagens efectuadas que foram objecto de estudo.

A composição química de algumas matérias primas de bacias interiores do Terciário consta do quadro 2.10.

*Quadro 2.10 - Resultados das análises químicas efectuadas em argilas de depósitos do Terciário (Miocénico) e de Aguada (Pliocénico).*

		SiO <sub>2r</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
V. Gândara* (6 argilas)	Max.	68,06	14,74	4,54	0,55	0,29	0,08	0,01	0,23	2,22	-	4,23
	Min.	70,30	17,28	6,11	0,63	0,56	0,12	0,02	0,25	2,83	-	5,02
Arganil*		62,34	16,35	6,67	1,70	0,54	0,17	-	0,46	3,20	-	8,20
Aguada		66,18	19,09	3,41	0,36	0,84	0,08	-	0,23	3,12	-	6,38

\* CTCV

\*\* valores retirados de Grade e Moura, 1985

### . Vale da Gândara

Os valores máximos e mínimos resultam de seis argilas colhidas em diferentes zonas do barreiro. A mineralogia destas matérias primas é essencialmente constituída por quartzo, mica/ilite e caulinite, podendo ocorrer também esmectite na fracção argilosa. Vestigialmente assinala-se a presença de goethite. A composição textural regista, para a fracção > 63 µm, entre 3,6 e os 27,2%, para a fracção siltosa entre 39,4 e os 57,3% e a fracção argilosa entre os 33,4 e os 45,1%. A composição química (FRX) consta do quadro 2.10.

Os parâmetros de plasticidade (de Atterberg) registados forneceram valores para o limite de liquidez entre 31,4 e 38,3%, para o limite de plasticidade entre 15,6 e 21,2% e entre 15,8 e 19,6% para o índice de plasticidade. Outras características cerâmicas encontram-se reunidas no quadro 2.11. As condições de cozedura e conformação foram: taxa de aquecimento 10°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima para uma humidade de extrusão entre 17,4 e 19,4% (base húmida).

*Quadro 2.11 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro de Vale da Gândara*

	Seco (110 °C)	900 °C	1000 °C	1100 °C
Retracção linear (%)	3,5 a 5,6	-0,7 a - 0,4*	0,0 a 1,49*	2,5 a 3,1*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	39 a 67	74 a 132	107 a 161	152 a 246
Absorção de água (%)	-	13,2 a 22,0	12,8 a 22,1	9,7 a 15,4

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

### . Besteiros

O barreiro de Besteiros situa-se próximo de Campo de Besteiros. A composição mineral da argila é essencialmente constituída por quartzo e minerais argilosos, esmectite e caulinite, e em menor quantidade ilite, ocorrendo vestigialmente feldspatos. É uma matéria prima siltosa cuja distribuição do grão apresenta 23,2% de areia, 63,4% de silte e 13,4% de argila. As características cerâmicas constam do quadro 2.11, para



uma humidade de extrusão de 21% e condição de cozedura de 10° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima. Não foram realizados ensaios de determinação dos limites de consistência de Atterberg, nem se determinou a composição química.

*Quadro 2.12 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades tecnológicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro de Besteiros*

	Seco (110 °C)	900 °C	1000 °C	1100 °C
Retracção linear (%)	5,3	-0,28*	-0,05*	0,89*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	48	81	87	114
Absorção de água (%)	-	18,3	18,2	16,2

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

Os valores de retracção linear e resistência mecânica à flexão são relativamente baixos e a elevada absorção de água traduzem a pequena percentagem de fracção argilosa.

### **. Murganheira**

O barreiro da Murganheira situa-se próximo de Vilarinho do Alva. O estudo efectuado incidiu sobre quatro amostras de argila. A composição mineral é essencialmente constituída por quartzo, ilite/micas e interestratificados (do tipo ilite/vermiculite e ilite/esmectite). Vestigialmente ocorrem goethite, feldspatos e clorite.

A granularidade é essencialmente silto-argilosa, com as fracções areia, silte e argila a variarem, respectivamente de 7,0 a 21%, de 32,0 a 63,3% e de 26,7 a 53,3%.

A variabilidade das propriedades cerâmicas, resultantes da conformação por extrusão com humidade entre 19,3 e 23,0% e com a curva de cozedura de 10° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima constam do quadro 2.13.

*Quadro 2.13 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro da Murganheira.*

	Seco (110 °C)	900 °C	1000 °C	1100 °C**
Retracção linear (%)	4,51 a 8,22	-0,06 a 0,66*	-0,42 a 1,79*	2,26*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	43 a 87	63 a 171	78 a 229	169
Absorção de água (%)	-	11,7 a 20,9	10,9 a 20,8	10,5

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

\*\* para uma amostra

Neste barreiro foi identificado um nível essencialmente argiloso (97,5%) rico em palygorskite e com um resíduo ao peneiro de 63 µm de 1,4%.

### **.Chapinheira**

O barreiro da Chapinheira situa-se próximo de Campelo. O estudo das suas argilas incidiu em quatro amostras. A composição mineral é constituída essencialmente por quartzo, ilite/micas e caulinite e, subsidiariamente, por esmectite e vestígios de



goethite. A fracção arenosa está compreendida entre 16,9 e 35,9%, a siltosa entre 32,1 e 43,5% e a fracção argilosa entre 32,0% e 43,1%.

*Quadro 2.14 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro da Chapinheira*

	Seco (110 °C)	950 °C	1000 °C	1050 °C
Retracção linear (%)	3,8 a 7,6	-0,35 a 0,31*	0,0 a 1,49*	1,49 a 3,05*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	25 a 127	39 a 203	49 a 258	99 a 305
Absorção de água (%)	-	10,7 a 20,2	9,2 a 19,1	6,1 a 16,0

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

Os valores relativos aos limites e índice de plasticidade de Atterberg variam para o limite de liquidez, de 41,4 a 47,1%; para o limite de plasticidade de 20,8 a 24,1% e o índice de plasticidade tem valores entre 20,5 a 23,0%, respectivamente. As outras características cerâmicas determinadas, para uma humidade de extrusão entre 16,8 e 19,2% e com curva de cozedura de 10° C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima, constam do quadro 2.14.

### **. Carapinhal**

O barreiro do Carapinhal situa-se próximo de Semide. Para estudo das suas argilas colheram-se quatro amostras.

A composição mineral destes materiais é constituída por quartzo, caulinite, mica/ilite e, acessoriamente, esmectite e vestígios de goethite. As fracções granulométricas variam, para a areia entre 0,6 e 11,8%, para a fracção siltosa entre 37,1 e 46,9% e para a fracção argilosa entre 41,3 e 58,0%.

Os limites de consistência situam-se, para o limite de liquidez, entre 38,8% e 49,2%, para o limite de plasticidade entre 17,6% e 21,0% e para o índice de plasticidade entre 21,2% e 28,9%. As propriedades cerâmicas determinadas, para uma humidade de extrusão entre 17,0 e 22,2% (base húmida) e com curva de cozedura de 10° C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima, constam do quadro 2.15.

*Quadro 2.15 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro da Carapinhal*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	5,3 a 7,1	-0,34 a 0,6*	0,69 a 1,37*	1,3 a 2,7*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	69 a 111	120 a 205	130 a 277	148 a 296
Absorção de água (%)	-	11,7 a 14,3	11,2 a 14,3	8,4 a 13,4

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

### **. Coja**

O estudo efectuado em duas argilas, provenientes do barreiro de Fontainhas pertencente à fabrica Cerâmica de Coja, revelou tratarem-se de argilas

cauliníticas/ilíticas com presença de clorite. A presença do quartzo, vestígios de feldspato, dolomite e goethite caracterizam a composição mineral destas argilas. As fracções granulométricas apresentam, para a fracção arenosa 12% a 17%, para a siltosa 88,9% a 51,7% e para fracção argilosa 33,7% a 36,3%. Os valores dos parâmetros cerâmicos obtidos para humidades de extrusão de 17,9% e 18,5%, com ciclo de cozedura de 10°C/min e uma hora de patamar à temperatura máxima, constam no quadro 2.16.

*Quadro 2.16 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades tecnológicas avaliadas em argilas recolhidas num barreiro de Coja*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	4,71 a 4,74	0,18 a 0,20*	0,63 a 0,79*	1,0 a 1,1*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	67 a 82	83 a 112	138 a 162	150 a 179
Absorção de água (%)	-	15,2 a 15,4	14,3 a 14,4	13,8 a 13,9

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

### **. Venda do Porco**

As seis argilas estudadas têm uma composição mineral constituída por quartzo e minerais argilosos, essencialmente caulinite e ilite com quantidades subordinadas de esmectite, existindo também vestígios de goethite e feldspato. A granulometria apresenta para a fracção arenosa valores 11,6% a 47,8%, para a fracção siltosa 33,0% a 60,9% e para a fracção argilosa 19,0% a 46,0%. Os valores dos limites de consistência situam-se entre 37,1 e 46,3 para o limite de liquidez, para o limite de plasticidade entre 21,2 e 27,4% e entre 13,4 e 19,1% para o índice de plasticidade. Os valores das propriedades cerâmicas, determinados para humidades de extrusão que variam entre 16,9 e 25,7, com ciclo de cozedura de 10° C/min de taxa de aquecimento e 1 hora de manutenção à temperatura máxima, são apresentados no quadro 2.17.

*Quadro 2.17 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicos avaliadas em argilas recolhidas no barreiro da Venda do Porco*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	3,0 a 8,1	-0,59 a 0*	-0,48 a 0,25*	-0,37 a 0,94*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	8 a 118	17 a 235	19 a 257	15 a 260
Absorção de água (%)	-	11,8 a 28,9	11,5 a 24,0	24,0 a 10,3

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

O limite mínimo do intervalo de valores da resistência mecânica resulta do facto de uma das argilas ser, essencialmente, silto-arenosa.

### **. Salgueirinho**

Em Salgueirinho (Venda do Porco) foram colhidas 5 amostras de argila. A composição mineral é essencialmente constituída por quartzo, ilite e caulinite, com quantidade subordinadas de esmectite e vestigiais de goethite e feldspatos. As fracções granulométricas, areia, silte e argila variam respectivamente entre os valores de

percentagem máxima e mínima de 16,7 a 20,1%; 20,6 a 23,3% e 14,8 a 26,7%. Os valores obtidos para os limites de consistência são os seguintes: limite de liquidez 37,3 - 47,3%; limite de plasticidade 20,6 - 23,3% e índice de plasticidade 14,8 - 26,7%. As propriedades cerâmicas, resultantes de extrusão com valores de humidade entre 17 e 20% (base húmida) e com ciclo de cozedura de 10° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima, constam no quadro, 2.18.

*Quadro 2.18 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas do barreiro de Salgueirinho*

	Seco (110 °C)	950 °C	1000 °C	1050 °C
Retracção linear (%)	2,8 a 5,6	-0,60 a -0,3*	0,3 a 0*	0 a 0,8*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	7 a 72	6 a 58	8 a 59	14 a 71
Absorção de água (%)	-	13,3 a 22,6	12,9 a 22,8	12,3 a 22,5

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

A influência das percentagens relativamente elevadas da fracção arenosa e baixas da fracção argilosa reflecte-se nos diferentes parâmetros tecnológicos, designadamente em valores baixos de resistência mecânica.

### **.Tábua**

Do estudo de quatro amostras de argila provenientes de um barreiro dos depósitos de Tábua resultou que a composição mineral das argilas consta, essencialmente, de quartzo, caulinite e ilite, pouca esmectite e ocorrência vestigial de feldspatos e goethite. Do ponto de vista da granulometria a fracção arenosa representa 13,4 - 25,8%; a fracção siltosa 33,5 - 56,7% e a fracção argilosa 29,9 - 40,7%. Os valores dos ensaios tecnológicos determinados para valores de humidades de extrusão a variar entre 19,2 e 25,8% e ciclo de cozedura com aquecimento à taxa de 10°C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima, constam no quadro 2.19.

*Quadro 219 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas num barreiro de Tábua*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	4,0 a 7,5	-0,47 a 0,06*	0,06 a 0,26*	0,19 a 1,15*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	20 a 73	20 a 152	34 a 161	57 a 162
Absorção de água (%)	-	11,6 a 26,2	10,8 a 27,1	10,3 a 25,8

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

### **. Venda da Serra e Vale Madeiro**

As quatro argilas colhidas em zonas diferentes destes dois barreiros apresentam as seguintes características: a composição mineral é essencialmente constituída por quartzo, mica/ilite e caulinite, podendo ocorrer também esmectite subordinada e vestígios de goethite e feldspatos. No que respeita à granularidade, a fracção > 63 µm,

está compreendida entre 0,4 e os 3,4%, a fracção siltosa entre 53,9 e 51% e a fracção argilosa entre 45,7 e 45,6%. Os parâmetros de plasticidade situam-se para o limite de liquidez, entre 48,2 e 41,0 %, para o limite de plasticidade entre 26,2 e 22,1% e entre 22,0 e 28,9% para o índice de plasticidade. Outras propriedades cerâmicas encontram-se no quadro 2.20. A curva de cozedura utilizada teve como taxa de aquecimento 10°C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima para a humidade de extrusão entre 18,6 e 20,8% (base húmida).

*Quadro 2.20 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas no barreiro Venda da Serra e Vale Madeiro*

	Seco (110 °C)	850 °C	900 °C	950 °C
Retracção linear (%)	6,4 a 7,9	-0,71 a - 0,72*	-0,24 a -0,42*	-0,09 a 0,08*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	109 a 132	88 a 94	167 a 238	190 a 288
Absorção de água (%)	-	11,5 a 13,0	10,5 a 12,6	10,3 a 12,1

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

### **. Águeda (“Formação de Aguada”)**

Estas argilas são datadas do Pliocénico, sendo frequentemente lotadas com argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”, entrando como componente de baixa plasticidade. Em termos de granularidade estas argilas tem o valor médio da fracção argilosa de 20,8%, podendo atingir 74% e a fracção siltosa apresenta o valor médio de 26,3% podendo elevar-se a 63,4%. A fracção arenosa pode ser importante, pois os valores máximos verificados são da ordem de 50,1%. A mineralogia destas argilas é constituída essencialmente por quartzo ilite/moscovite e caulinite, acessoriamente pode ocorrer esmectite e interestratificados e óxidos e hidróxidos de ferro. O limite de liquidez tem o valor de 26,0% e o índice de plasticidade de 5,6%.

*Quadro 2.21- Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas de Aguada*

	Seco (110 °C)	900 °C	950 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	3,6 a 7,0	-0,32 a -12*	-0,63 a -0,66*	-0,29 a 1,28*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	5 a 29	5 a 64	7 a 112	9 a 173
Absorção de água (%)	-	9,5 a 34,9	19 a 34	16,9 a 33,9

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

O comportamento cerâmico estudado em 4 argilas desta região revelou os indicados no quadro 2.21. A curva de cozedura utilizada foi de 10°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima para uma humidade de extrusão entre 22,6 e 37,7% (base húmida).

Os valores mais elevados de resistência mecânica e retracção linear e mais baixos de absorção de água estão associados às argilas mais finas, sendo os valores mais baixos

de resistência mecânica e retracção e maior absorção de água associados a siltes, com fracção arenosa elevada, da próxima de 55%.

### . Barracão

As argilas do Barracão (Pliocénico), são consideradas especiais devido, principalmente, à sua elevada plasticidade e refractaridade e cozerem com cores branca a creme. Estas argilas são utilizadas normalmente na produção de objectos cerâmicos e maior valor acrescentado, como faianças decorativas, sanitários, e outros, não sendo normalmente utilizadas em cerâmicos de construção. As características destas argilas, segundo Grade e Moura (1985), são as seguintes: a granularidade é fina a muito fina, tendo a fracção < 4 µm valores mínimo de 41,5% e máximos de 95,6 % e a fracção arenosa valores entre 0,2 e 29,4%. A composição mineral é caulinítica, ocorrendo também quartzo e mica/ilite, e, por vezes, vestígios de interestratificados (vermiculite). O limite de liquidez destas argilas apresenta valores entre 92,3 e 35,4% e o índice de plasticidade entre 44,8 e 11,5%.

*Quadro 2.22 – Resultados das análises químicas efectuadas em argilas de depósitos do Plioceno.*

	SiO <sub>2r</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.R. (%)
Barracão**	57,3	25,5	2,02	0,19	0,74	0,19	-	0,22	1,72	-	11,7
Redinha*	48 – 75	34 – 14	1,3 – 9,5	0,33 – 1,6	0,7 – 1,6	0,01 – 0,2	0,01	0,05 – 0,3	0,03 – 0,15	0,07 – 0,2	14,0 – 5,29

\* CTCV

\*\* valores retirados de Grade e Moura, 1985

Existem outros depósitos de argilas especiais que datam do Pliocénico, como na região de Aguada, que não são tratados pelo facto da sua utilização no fabrico de materiais cerâmicos para construção não ser relevante.

### . Redinha-Pombal

Na zona da Redinha, o estudo de 12 sondagens permitiu definir as seguintes características para estas argilas: a composição mineral é essencialmente constituída por quartzo, caulinite e ilite/moscovite e, subordinadamente, esmectite, e vestígios de goethite e feldspatos. A fracção argilosa é caracteristicamente caulinítico-ilítica.

A composição química determinada por FRX é apresentada no quadro 2.22. através dos valores máximo e mínimo para os diferentes óxidos analisados. O valor da fracção arenosa varia de 1,0 a 34,6%; a fracção siltosa representa 10,2 a 46,9% e a fracção argilosa 48,0 a 86,2%. O d50 tem como valor médio 0,3 µm, exceptuando uma argila grosseira que tem d50 igual a 2,63 µm.

As propriedades cerâmicas determinadas, para valores de humidades de extrusão, variando entre 21,3% e 26,5%, e ciclo de cozedura com taxa de aquecimento de 10°C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima, constam no quadro 2.19

Quadro 2.23- Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em argilas recolhidas em sondagens barreiro da Redinha

	Seco (110 °C)	1010 °C	1100 °C	1200 °C
Retracção linear total (%)	-	8,3 a 12,8*	11,7 a 17*	0,19 a 1,15*
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	43 a 80	174 a 406	230 a 620	318 a 634
Absorção de água (%)	-	6,8 a 13,5	0,2 a 4	0,1 a 2,8

\*Valores relativos à retracção seco – cozido

#### 2.4.4. Barreiros de argilas do Quaternário

##### . Chaves

Na região de Chaves as argilas que são exploradas como matérias primas cerâmicas apresentam uma composição mineral essencialmente constituída por quartzo, caulinite e esmectite, ocorrendo também ilite/moscovite, observando-se ainda a presença de feldspatos. A distribuição granulométrica das argilas estudadas evidencia as características seguintes: fracção argilosa (< 2 µm) 24,4% - 39,2%; fracção arenosa (>63 µm) 45,4% - 27,4% e fracção siltosa (2 a 63 µm) 30,2% - 33,4%, enquanto que a fracção 2 - 20 µm contém entre 42,5% - 62,4% das partículas. Os resultados médios obtidos para os limites de consistência foram, para LL 41,4%, para LP 67,3% e índice de plasticidade 25,9%. As propriedades cerâmicas estão representadas, para 18% de humidade de extrusão, no quadro 2.24.

Quadro 2.24 - Parâmetros, máximos e mínimos, de algumas propriedades cerâmicas avaliadas em s argilas provenientes do barreiro de Chaves, para um ciclo de cozedura de 10° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

	Seco (110 °C)	850 °C	925 °C	1000 °C
Retracção linear (%)	3,7 – 6,5	0,13 – 0,15**	0,16 – 0,48**	0,72 – 1,03**
R. M. F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )	70 – 75	89 – 107	87 – 115	83 – 122
Absorção de água (%)		12,0 – 12,1	11,6 – 11,7	11,0 – 11,2

\* base húmida

\*\*Valores relativos à retracção seco – cozido

Os valores referidos são baixos relativamente à resistência mecânica à flexão e à retracção linear, enquanto que os da absorção de água são normais para as temperaturas de cozedura constantes no quadro 2.24, considerando os materiais cerâmicos estruturais.

#### 2.5. Indústria Extractiva Portuguesa - Matérias Primas para Cerâmicos de Construção

A tipologia das matérias primas argilosas utilizadas na cerâmica de construção tem uma importância fundamental no processo fabril e na qualidade do produto final. Muitos dos problemas que surgem nas linhas de produção resultam de falta de conhecimento e controlo na recepção das matérias primas utilizadas, apesar da qualidade das argilas nacionais constituírem uma assinalável vantagem para a indústria cerâmica portuguesa relativamente à concorrência externa, se conveniente e adequadamente

utilizada. Este facto tem permitido que o desfasamento estrutural existente seja atenuado, apesar dos processos de exploração, preparação e lotação serem ainda, em muitos casos, deficientes.

A generalidade do sector extractivo, e em particular o das matérias primas para a indústria cerâmica, ainda possui carências de desenvolvimento, sendo deficitário ao nível da tecnologia e gestão. A exploração dos recursos continua a ser realizada de forma pouco racional e profissional, com conhecimento insuficiente da geologia insuficiente e das propriedades cerâmicas dos recursos. Esta situação origina que só as zonas de reconhecida qualidade e fácil extracção sejam maioritariamente aproveitadas. A falta de adequada gestão geológica das jazidas e planeamento da lavra mineira desde a fase inicial da descoberta, muitas vezes negligenciada e mal cuidada, constitui uma fonte importante de contaminação. A deposição dos escombros, por não ser feita racionalmente, conduz a um acréscimo de custos obrigando a sucessivas removimentações de estéreis para aproveitamento das matérias primas subjacentes ou mesmo ao seu não aproveitamento. E por fim a falta de selectividade no desmonte não potencia a exploração diferenciada das diversas tipologias de matérias primas existentes.

Considerando as áreas efectivas e potenciais de ocorrência de argilas para cerâmica de construção, observam-se actualmente zonas de extracção em situação de esgotamento previsível a médio ou curto prazo, apesar da existência de reservas globais confortáveis. Por esta razão, pólos abastecedores tradicionais evidenciam algumas dificuldades em satisfazer, de forma sustentada e por períodos temporais dilatados, as necessidades do sector transformador.

A prioridade de investimento no sector deve, portanto, ser orientada em diferentes vertentes, contemplando a prospecção de novas áreas de recursos potenciais, o desenvolvimento de processos e métodos de controlo na selectividade extractiva conducentes ao loteamento mais adequado, na realização de estudos sistemáticos que permitam um melhor conhecimento das características geológicas das jazidas, na realização de análises de caracterização mineralógica, fisico-química e cerâmica das diversas matérias primas ocorrentes e das variações verticais e laterais registadas, de modo que a exploração dos recursos se faça de uma forma racional e planeada, possibilitando a melhor selecção de matérias primas e a formulação de misturas mais adequadas aos produtos que se pretendem produzir, com constância das suas propriedades vigorando durante um período de tempo dilatado.

Simultaneamente à exploração do depósito, e com o desfasamento mínimo possível, deve ser considerado o plano de recuperação paisagística do espaço degradado pelo desmonte, visando o melhor equilíbrio do meio e a reutilização do local para outras finalidades.

Muitas vezes as zonas potenciais de ocorrência de recursos estão condicionadas por diversos factores de planeamento, incluídos nos Planos Regionais de Ordenamento do Território (PROT), nos Planos Directores Municipais (PDM), em zonas de Reserva Agrícola Nacional (RAN) ou de Reserva Ecológica Nacional (REN), impedindo o cabal aproveitamento dos recursos geológicos nacionais.

A implementação destas figuras de ordenamento é de recente definição e muitas vezes não contemplaram as vertentes técnicas e económicas que conduzissem a uma demarcação mais racional e potenciadora de um desenvolvimento sustentável. Será conveniente que se estabeleçam sinergias entre todas as partes envolvidas nestes planos de ordenamento, de forma a possibilitar, flexibilizar e promover o desenvolvimento harmonioso das regiões, conducentes à possível instalação e desenvolvimento de actividades económicas de interesse local, regional e nacional.

## ***2.6. Aspectos sectoriais da indústria cerâmica de construção portuguesa***

No universo da indústria cerâmica portuguesa, o sector designado por cerâmica de construção (vermelha) é caracterizado, fundamentalmente, pela produção de cerâmicos estruturais e de acabamento (tijolo, abobadilha, telha e pavimento extrudido). Neste sector predominam as pequenas e as médias empresas, que se distribuem, na sua maioria, pelos distritos e com as produções anuais constantes na tabela 2.1.

Para fazer face à produção referida são extraídas anualmente cerca de  $6 \times 10^6$  toneladas de matérias primas argilosas.

*Tabela 2.1 – Distribuição das unidades industriais de cerâmica de construção (telha, tijolo e abobadilha) e produção anual, por distrito em 1997<sup>12</sup>*

<i>Distritos</i>	<i>Nº. Unidades</i>	<i>Produção anual (10<sup>3</sup>ton/ano)</i>
Aveiro	35	1 255
Coimbra	13	380
Leiria	48	1 330
Lisboa	20	1 100
Santarém	44	385
Outros	50	1 021
<b>Total</b>	<b>210</b>	<b>5 471</b>

Desde o ano de levantamento destes dados estatísticos (1997), até ao presente, não se verificaram alterações significativas no que concerne ao número de empresas estabelecidas. No entanto, relativamente à produção anual, o acréscimo é relevante, em especial pelo aumento das capacidades produtivas de várias empresas transformadoras,

<sup>12</sup> Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Unidade de informação e divulgação



materializando-se hoje numa tonelagem total de extracção de matérias primas, para este subsector da cerâmica de construção, de cerca de 7 a 8 milhões de toneladas.

Tradicionalmente, as unidades transformadoras de cerâmica de construção privilegiavam a sua localização na vizinhança das zonas de extracção das matérias primas, em virtude da valorização reduzida atribuída a estes materiais, evitando-se assim os custos adicionais de transporte.

Critérios de localização mais recentes são definidos em função da proximidade aos mercados consumidores e da existência de vias de comunicação fáceis e rápidas, em detrimento da existência local, ou não, de matérias primas. Algumas unidades fabris já potenciam a aquisição de matérias primas a fornecedores especializados neste domínio, concentrando a atenção apenas no controlo da sua recepção e no processo produtivo.

O crescimento moderado do sector da cerâmica estrutural, consubstanciado fundamentalmente no aumento da capacidade produtiva atrás referido, também possui, como acções dinamizadoras, o esforço de modernização tecnológica, de organização e gestão, a racionalização dos consumos energéticos e o tipo de combustível utilizado (conversão para o gás natural). Estas medidas objectivaram a diminuição dos custos de produção unitária, quer nas empresas já instaladas quer nas novas unidades fabris, e o incremento da qualidade dos produtos produzidos.

A sobrevivência à forte intensidade e pressão concorrencial dependerá, também, da flexibilidade com que os sistemas de produção respondam às flutuações que caracterizam os mercados, criando vantagens competitivas pelo custo (dominado pelas grandes empresas) ou através da diferenciação e versatilidade de produção, “por medida”, de produtos para nichos de mercado específicos.

De salientar, igualmente, a necessidade de pensar o redesenho de diversos produtos e a produção de “produtos técnicos”, de forma a proporcionar a melhor resposta às exigências do mercado consumidor.

Esta evolução terá necessariamente custos, que se reflectirão, principalmente, na tendência do desaparecimento de produtos de baixo preço e inferior qualidade, ou pela necessidade de promoção ou prospecção de mercados paralelos para escoamento dos produtos das empresas menos competitivas, que apresentam deficiências graves no dimensionamento, desenvolvimento tecnológico, níveis de qualificação, organização e gestão.

A modernização deverá programar a estrutura de custos das empresas, reduzindo o peso da mão de obra não qualificada que, neste sector, é bastante elevada, e aumentar significativamente a produtividade, com investimento na automatização do *layout* produtivo e particularmente na preparação do produto. Este produto deverá ser

“modelado” e “desenhado”, com características constantes, a partir de diferentes matérias primas cujas propriedades sejam bem conhecidas e que respondam às exigências das operações unitárias de processamento, de forma a obter um produto cerâmico específico.

Os dados oficiais relativos ao valor da produção mostram que esta tem vindo a aumentar, atingindo em 1996, 40 milhões de contos. De 1996 até 2000 registou-se um crescimento médio no valor de produção de, aproximadamente 3%/ano. As perspectivas futuras prevêem um crescimento médio desta fileira industrial até ao ano 2015, de 2%/ano, sendo de 1,5%/ano nos cenários mais cépticos<sup>13</sup>.

---

<sup>13</sup> Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Unidade de informação e divulgação

### **3. TRANSFORMAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS ARGILOSAS NO PROCESSO CERÂMICO.39**

3.1. INTRODUÇÃO .....	39
3.2. MATÉRIAS PRIMAS .....	39
3.3. EXTRACÇÃO .....	44
3.3.1. <i>Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes do processo de extracção</i> .....	45
3.4. PRÉ-PREPARAÇÃO E PREPARAÇÃO .....	46
3.4.1. <i>Lotação e Armazenagem</i> .....	46
3.4.1.1. <i>Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes de lotação e armazenagem</i> .....	48
3.4.2. <i>Moagem, dosagem e mistura</i> .....	50
3.5. CONFORMAÇÃO E CORTE .....	51
3.5.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos dependentes da mistura das matérias primas e da conformação</i> .....	51
3.6. SECAGEM .....	52
3.6.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na secagem</i> .....	54
3.7. COZEDURA - TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DE MINERAIS .....	55
3.7.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na cozedura</i> .....	61
3.8. EMISSÕES DURANTE O PROCESSO DE COZEDURA .....	63
3.9. REACÇÕES NOS CORPOS CERÂMICOS APÓS PRODUÇÃO .....	65
3.9.1. <i>Defeitos dos corpos cerâmicos observados ou adquiridos após a produção</i> .....	68

### **3. Transformação das matérias primas argilosas no processo cerâmico**

#### **3.1. Introdução**

Pretende-se, neste capítulo, abordar os aspectos mais relevantes das transformações que ocorrem nas matérias primas argilosas utilizadas na produção de materiais cerâmicos de construção, desde a fase inicial de pré-preparação até à fase de pós-cozedura. O esquema de processamento apresentado é genérico, pois a variabilidade de “layouts” possíveis é elevada e o estudo incide, principalmente, nas transformações (físicas, químicas e minerais) que os materiais sofrem nas diferentes fases. Também são focados elementos e situações que ocasionam menos valias nos produtos, resultantes da reactividade de componentes destas matérias primas e de eventuais deficiências no processo de produção.

A via plástica é o processo de conformação mais utilizado para o fabrico de materiais de construção estrutural (tijolo tradicional, tijolo “portante” com furação vertical, tijolo “face à vista” e abobadilha) e de acabamento (pavimento extrudido, “paver” e telha). As matérias primas que constituem o objecto de estudo deste trabalho vocacionam-se, especialmente, para fabrico desta tipologia de produtos, pelo que o processo de conformação adoptado foi de extrusão.

#### **3.2. Matérias primas**

Factores de ordem textural e composicional originam que as matérias primas de utilização cerâmica tenham comportamentos diferenciados nas diversas fases do processo.

Atendendo à aplicação destes materiais e às propriedades dos constituintes mais comuns, considera-se a seguinte subdivisão, baseada em critérios mineralógicos: filossilicatos hidratados ou minerais argilosos; minerais e elementos não plásticos ou duros, tais como quartzo, feldspato, cerâmica moída e outros; elementos que são, normalmente, acessórios, podendo alterar as propriedades quer positiva quer negativamente, tais como sulfuretos metálicos, carbonatos, sulfatos e outros sais e matéria orgânica.

Os filossilicatos hidratados, de superfície específica elevada, em virtude do hábito cristalino (finas lamelas, tubos e fibras), da sua organização estrutural (ordem – desordem estrutural) e da reduzida dimensão dos cristais (granularidade muito fina), proporcionam áreas hidrofílicas extensas electricamente não compensadas. Este facto, aliado à elevada capacidade de troca cationica e apetência destes cationes para serem solvatados, favorece a capacidade de absorção/adsorção e, conseqüentemente, a retenção de elevadas quantidades de água.

Aquelas propriedades são também dependentes dos tipos estruturais que existentes. Assim, de acordo com a mineralogia mais comum das matérias primas estudadas, são consideradas nos grupos do tipo 2:

tipo 1:1 o grupo da caulinite – -se, também, uma breve consideração ao Brindley, 1980; Gomes, 1988)

propriedades dos minerais argilosos mais comuns é resumida no quadro 3.1. As propriedades dos minerais interestratificados são próximas das formas

Quadro 3.1 – Síntese das propriedades mais comuns dos minerais argilosos com maior expressão nas matérias primas estudadas neste trabalho (ad. Gomes 1988).

Propriedades	Principais Minerais Argilosos			
	Caulinite (1:1)	Illite (2:1)	Esmectite (2:1)	Clorites (2:1:1)
Dimensão dos cristais (nm)	0,1 – 5,0	0,1 – 2,0	0,01 – 1,0	0,1 – 2,0
Forma dos cristais	Lamelas de contornos em regra pseudo-hexagonais	Lamelas muito finas de contornos irregulares	Lamelas de contornos mais ou menos irregulares	Lamelas muito finas de contornos irregulares
Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	5 – 50	100 – 200	600 – 800	80 – 150
Superfície externa	Reduzida	Média	Elevada	Média
Superfície interna	Nula	Média	Muito alta	Média
Capacidade de troca cationica (meq/100g)	3 – 15	10 – 50	80 – 200	10 – 50
Plasticidade (coesão)	Baixa	Média	Elevada	Baixa
Expansibilidade	Baixa	Média	Elevada	Baixa/média

A diminuição da granularidade das argilas é proporcional ao enriquecimento progressivo de minerais com intercamadas estruturais expansivas, como a esmectite e interestratificados (por exemplo illite/esmectite, esmectite/vermiculite, etc.) e ao empobrecimento na organização cristalina (diminuição da ordem estrutural) da caulinite e da illite. O aumento da superfície específica resultante induz maior interação com a água e tem repercussões nas propriedades cerâmicas, nomeadamente na plasticidade, na conformação, no processo de secagem e nas transformações térmicas (Brindley, 1980; Gomes, 1979, 1984).

Os minerais do grupo 2:1 (grupos das esmectites e vermiculites e interestratificados com intercamadas estruturais expansivas), apresentam uma elevada interação com a água, não só por possuírem uma granularidade reduzida mas, também,

devido a razões estruturais, pois além da elevada superfície específica exterior apresentam intercadas expansivas, que permitem a absorção de moléculas de água nestes locais e a solvatação dos iões de troca.

Os espaços inter-cadas estruturais dependem não só do tipo de catião (raio atómico, valência e potencial iónico), mas também da quantidade de água que é absorvida nesses mesmos espaços e da humidade relativa do meio exterior, podendo observar-se a formação de vários estados de hidratação caracterizados por conterem vários níveis de moléculas de água num arranjo semi-ordenado. Este facto foi confirmado por Iwasaki e Watanabe (1988) que, ao saturarem esmectites com  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Na}^+$ , verificaram que as ricas em cálcio continham uma dupla camada de moléculas de água e um espaçamento basal valendo cerca de 15,5 Å enquanto as sódicas apresentavam apenas uma monocada de moléculas de água e um espaçamento basal valendo cerca de 12,5 Å.

As diferenças entre minerais são, assim, dependentes da densidade das cargas eléctricas superficiais e da sua origem, resultante da descompensação nas camadas tetraédricas ou octaédricas, do tamanho das partículas que determina a proporção entre a superfície livre e a superfície interlamelar e do tipo de catião (Schultz, 1969; Calvet e Prost, 1971; Iwasaki e Watanabe, 1988; Trillo *et al.*, 1990; Moore e Hower, 1986; Newman, 1987).

Os minerais não plásticos comportam-se de forma diferente dos minerais argilosos, por possuírem granularidade mais grosseira e serem praticamente inertes nas fases iniciais do processo cerâmico. Na secagem desempenham uma função estrutural, conferindo consistência ao corpo cerâmico conformado e favorecendo o aumento da capilaridade. Exibem, também, áreas superficiais muito reduzidas relativamente aos minerais argilosos, pelo que a sua capacidade de retenção de água (adsorvida) é reduzida. Também a condutividade térmica dos “não plásticos” é superior, favorecendo a diminuição dos gradientes térmicos entre as capas superficiais do corpo cerâmico e as capas mais internas ou nucleares do mesmo corpo.

Na fase de cozedura, como é exposto no ponto 3.6, podem reagir ou influenciar reacções físico-químicas do processo.

As matérias primas podem conter alguns constituintes (também designados como impurezas) que originam de defeitos de carácter pontual ou afectam todo o material, podendo ser originários de um amplo espectro de compostos, dos quais os mais comuns são carbonatos, sulfuretos, sulfatos, cloretos e carvão (matéria orgânica).

Os carbonatos mais frequentes nas matérias primas argilosas são a calcite,  $\text{CaCO}_3$ , dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , e, normalmente em quantidades relativas reduzidas, pode ocorrer também magnesite,  $\text{MgCO}_3$ , siderite,  $\text{FeCO}_3$ , e ankerite,  $(\text{Ca,Fe,Mg})_2(\text{CO}_3)_2$ , entre outros.

Os defeitos mais comuns atribuídos aos carbonatos de cálcio são as “eclosões calcárias”, resultantes da hidratação do CaO formado durante a cozedura por decomposição térmica do carbonato de cálcio e libertação de dióxido de carbono. Quando os grãos de  $\text{CaCO}_3$  são suficientemente grandes, o óxido de cálcio formado, que não se combina na formação de fases de alta temperatura, reage com a humidade relativa do meio, quando exposto às condições de ambiente, formando  $\text{Ca(OH)}_2$  que, relativamente àquele óxido, ocupa maior volume (superior em cerca de 7%), resultando no descasque ou rebentamento em zonas onde os grãos se encontrem próximo da superfície das peças, dando origem a eclosões brancas de hidróxido de cálcio ou, para granularidade mais reduzida, a pequenas pontuações e/ou aumento da absorção de água.

Quando os carbonatos se encontram finamente dividido e os ciclos de cozedura são prolongados ou as temperaturas são elevadas (superiores a  $1000^\circ\text{C}$ ) o CaO, MgO e FeO actuam como fundentes, consoante as quantidades disponíveis dos óxidos no sistema, dando origem a minerais do grupo dos alumino-silicatos de cálcio (gehlenite, anortite e wollastonite), de magnésio (enstatite e olivina se em presença de FeO, etc.), conferindo normalmente melhores propriedades cerâmicas aos materiais cerâmicos.

A pirite é o sulfureto de ferro mais comum associado a depósitos argilosos quando neles prevalecem condições redutoras. A oxidação deste mineral, quando acontece durante o processo cerâmico, pode ter vários inconvenientes, desde a corrosão de equipamentos por acção de ácido sulfúrico resultante da sua oxidação ou na formação de sais de sulfato resultantes da reacção entre o ácido formado e alguns constituintes das pastas disponíveis no sistema.

Minerais tais como gesso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , melanterite,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e ainda outros sulfatos de ferro hidratado, jarosites,  $\text{KFe(SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , natrojarosites,  $\text{NaFe(SO}_4)_2\text{OH}_6$ , e outros sulfatos do grupo das alunites, também podem ocorrer nas matérias primas argilosas. Estes sais resultam, normalmente, da oxidação natural da pirite que, ao decompor-se e formando ácido sulfúrico, reage com as estruturas cristalinas dos minerais existentes, (minerais argilosos, feldspatos ou carbonatos), percolando cationes alcalino e alcalino terrosos que originam aqueles sulfatos hidratados.

Os cloretos, tais como a halite (cloreto de sódio) e a silvite (cloreto de potássio), também podem ocorrer nos depósitos argilosos, associados a ambientes evaporíticos.

O vanádio que existe nas matérias primas em quantidades reduzidas, sob forma insolúvel, pode originar eflorescências nos cerâmicos quando, durante a cozedura, é convertido em formas solúveis. Os sais formados precipitam sob a forma de eflorescências coradas (verdes, amarelas, castanhas alaranjadas e brancas), actuando o pH do meio como regulador da cor. O meio ácido induz tonalidades esverdeadas e aumenta a sua solubilidade em água, enquanto os precipitados em meio básico são esbranquiçados e possuem menor

solubilidade na água.

O vanádio que se torna solúvel, estimado em cerca de 12% do total existente, (Young, 1959) forma-se a partir de 800° C, sendo cerca de 900° C que atinge maior desenvolvimento, para voltar a diminuir até 1150° C e não se registarem eflorescências deste sal em produtos cozidos acima desta temperatura.

Uma vez que o vanádio tem comportamento anfotérico, pode ser removido por bases ou ácidos. Contudo devem-se utilizar preferencialmente bases, por terem maior poder de dissolução não ocasionando colorações de eventuais resíduos, como pode acontecer na limpeza ácida.

A presença de sais solúveis nas matérias primas pode originar, directamente, a precipitação de eflorescências após a secagem ou na cozedura. Podem, no entanto, ocorrer eflorescências após cozedura por combinação entre elementos, alcalinos ou alcalino-terrosos, disponibilizados por efeito da transformação térmica dos constituintes das pastas com outros produtos, nomeadamente ácidos (sulfúrico, carbónico, clorídrico, fluorídrico, et.) resultantes do processo de cozedura (transformação térmica dos combustíveis ou matérias primas) que reagem com os constituintes da pasta, formando sais solúveis que, em condições de molhagem/secagem, são facilmente removidos para a superfície dos materiais cerâmicos porosos e precipita por sobressaturação resultante da evaporação de água. Alguns dos sais mais comuns são: calcite,  $\text{CaCO}_3$ , anidrite,  $\text{CaSO}_4$ , bassanite,  $\text{CaSO}_4,1/2\text{H}_2\text{O}$ , gesso,  $\text{CaSO}_4,2\text{H}_2\text{O}$ , syngenite,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ , arcanite,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , aphtitalite,  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , thenardite,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kieserite,  $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , halite,  $\text{NaCl}$ , e silvite,  $\text{KCl}$ , (Fiori, 1975; Foltynec, 1980; Schmidt-Reinholds, 1993; Tourneret *et al.*, 2000).

As eflorescências manifestam-se por depósitos cristalinos superficiais ou sub-superficiais, e os seus efeitos podem ser só de natureza visual e estética (sob a forma de manchas de cores diversas dependentes do tipo de eflorescências) ou originar a degradação do material, por esfoliação ou pulverização (sais agressivos).

As formas de evitar a ocorrência de eflorescências passam pela não utilização de matérias primas contendo minerais que originem facilmente estes sais solúveis, a adopção de estratégias que minimizem a sua existência (envelhecimento e apodrecimento das matérias primas por tempo suficiente), ou a adição de reagentes que os inibam, por reacção orientada, originando compostos insolúveis (Blasius *et al.*, 1986; Schmidt-Reinholds, 1993; Mori, 1996).

Segundo Dondi *et al.*, (1997) a manifestação de eflorescências pode ocorrer com um grau médio ou forte consoante a concentração dos elementos solúveis. Desta forma, a ocorrência de eflorescências de sais de cálcio é possível para valores superiores a 0,2% de



Ca solúvel e quando existem sulfatos disponíveis é suficiente 0,1% de Ca solúvel para a precipitação de sulfatos de cálcio. Para teores de 0,05% de Na + K solúveis podem ocorrer precipitados de sulfatos alcalinos e teores de 0,005% de Mg solúvel para eflorescências de compostos de Mg. No caso dos sulfatos é necessário que o teor de sulfatos disponíveis seja superior a 0,15%.

O flúor, causador de problemas nas emissões durante o processo de cozedura, também pode estar presente, associado principalmente às estruturas dos filossilicatos onde substitui os grupos  $\text{OH}^-$ . A forte afinidade electrónica do  $\text{F}^-$  (3,399 eV), superior á afinidade dos grupos hidroxilos (1,828 eV), nas partículas de argila reflecte-se na temperatura necessária para a sua remoção, durante a fase de cozedura, que é maior que a energia térmica necessária para remover os iões  $\text{OH}^-$

Os mecanismos propostos para a substituição do flúor pelos grupos  $\text{OH}^-$ , nos filossilicatos são essencialmente dois: o primeiro refere-se a uma troca aniónica estequiométrica, baseada no valor próximo do raio atómico dos dois aniões, além da carga, que facilita a substituição; a segunda pressupõe a existência de soluções fluoretadas que, presumivelmente, reagem com as partículas de argila, resultando na formação de várias fases sólidas complexas de fluoretos e a passagem dos iões  $\text{OH}^-$  substituídos para a solução.

O controlo das emissões de fluoretos é dependente não só do processo, mas também e principalmente, da quantidade e tipo de filossilicato presente nas matérias primas argilosas.

A matéria orgânica pode estar contida nos materiais argilosos sob a forma coloidal ligada às partículas muito finas dos minerais argilosos ou em vários estádios de transformação relativamente à série carbonosa. A sua importância na fase de secagem é descrita no ponto seguinte e as consequências durante a fase de cozedura são expostas no ponto 3.6.1.

### **3.3. Extracção**

A extracção deve visar sempre a maximização e racionalidade do aproveitamento dos recursos geológicos disponíveis, minimizando paralelamente os desequilíbrios provocados com a actividade extractiva.

Os factores que podem interferir na exploração das pedreiras são de vária ordem, relacionando-se com a geologia, geomorfologia, limites de propriedades, área de exploração e tipos de confrontações. A lavra mineira deve respeitar as boas práticas da arte e o enquadramento legislativo aplicável, resultando em benefícios para a própria actividade extractiva e respectiva segurança para a qualidade das matérias primas

extraídas e para a recuperação posterior da área de desmonte.

A actividade mineira deve desenvolver-se, então, de acordo com um conjunto de acções convenientemente programadas e projectadas (plano de lavra), perspectivando de forma faseada e conjunta medidas de recuperação paisagística da área de trabalhos.

Após a definição da área de exploração, marcação da forma de intervenção (colocação de estacaria) e da salvaguarda dos requisitos legais, a exploração inicia-se com a descobra. Esta acção tem por objectivo a preparação da abertura do barreiro, remoção e conservação do solo para posterior reutilização na fase de recuperação e desmonte de níveis superiores estéreis ou mesmo contaminantes para zonas que não afectem a actividade nem a qualidade do material extraído. Nesta altura pode ser considerada a implantação de ecrãs arbóreos que minimizem o impacte visual e atenuem o efeito de poeiras resultantes dos trabalhos extractivos.

A extracção selectiva deve ser implementada e antecedida de ensaios laboratoriais de caracterização mineralógica, física e de aptidão cerâmica, de forma a definir a melhor relação entre as massas minerais a explorar, as propriedades das matérias primas e a operação de desmonte. Quando a operação de descobra é faseada, de acordo com o avanço da frente, a inclinação dos taludes deve pressupor a segurança dos trabalhos através da construção de degraus de segurança, evitando escorregamentos que contaminam ou dificultam o trabalho de exploração. O avanço das frentes deve ser realizado em degraus direitos que garantam a acessibilidade às diversas tipologias de matérias primas e deverá, sempre que possível, ser acompanhada com a recuperação da área já esgotada, de acordo com o plano de recuperação paisagística aprovado para a zona. É usual o enchimento parcial da corta com os estéreis resultantes da exploração, evitando que eles se situem acima do solo e preparando-a para posterior reflorestação, em função do melhor enquadramento com a zona envolvente (o recurso a árvores cuja madeira tem elevado valor económico pode rentabilizar novamente a área).

### ***3.3.1. Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes do processo de extracção***

Os defeitos dos produtos cerâmicos resultantes do processo de extracção estão normalmente associados a práticas deficientes de lavra mineira, por não contemplarem a própria constituição das massas minerais que podem conter materiais inconvenientes e reactivos durante o processo de produção cerâmico. É frequente observar-se uma interferência na qualidade das matérias primas extraídas por deficiente descobra e/ou avanço de frentes de desmonte, sem aplicação das boas práticas extractivas.

Este facto origina contaminações diversas, quer por ruína das frentes de desmonte quer por escorrência de depósitos superiores que, em muitos casos, são constituídos por teores elevados de materiais penalizadores que afectam a qualidade das matérias primas. A

extracção não selectiva também conduz ao desmonte conjunto de níveis penalizadores que, por desconhecimento ou descuido, poderiam e deveriam ser individualizados e encaminhados para o estéril.

### **3.4. Pré-preparação e preparação**

Após a extracção das matérias primas, a pré-preparação constitui a fase inicial do processo cerâmico e tem por objectivo promover a mistura desejada. É nesta fase que se procede ao pré-loteamento, formação de “moreias” e à sua maturação (apodrecimento). Esta fase inclui também, em muitos casos, o destorroamento e uma primeira redução de tamanho das partículas mais grosseiras (moagem grosseira) das matérias primas, homogeneização e armazenagem em tulhas.

A fase de preparação, que objectiva a adequação da mistura para a conformação, integra etapas de doseamento, moagem fina e mistura.

Não existe, em muitas unidades industriais cerâmicas, uma separação clara entre a pré-preparação e a preparação, dependendo esta situação dos meios mecânicos disponíveis até à conformação, da estratégia das próprias empresas e da tipologia das unidades extractiva e transformadora.

No sector de cerâmica de construção é vulgar ser a empresa transformadora a proprietária das unidades extractivas das quais extrai as matérias primas que consome no seu processo fabril. No entanto, tem-se assistido ao incremento da especialização por domínios de actividade, havendo já empresas extractivas que se dedicam apenas ao fornecimento de matérias primas à indústria transformadora.

#### **3.4.1. Lotação e Armazenagem**

A lotação é uma operação que pode ocorrer na própria unidade extractiva, em parques de distribuição das matérias primas ou nos parques de matérias primas das unidades transformadoras.

Esta operação consiste no doseamento de várias matérias primas no sentido de encontrar a mistura mais adequada para determinado processo de fabrico ou para o fabrico de determinados produtos, embora a sua aferição deva ser realizada antes da entrada no processo.

Existem várias técnicas de lotação, sendo a estratificação horizontal a mais utilizada pelas unidades extractivas. No sentido de diminuir a variabilidade dos lotes, constituídos por várias matérias primas, é recomendável, a moreia do lote seja formada com o maior número possível de camadas horizontais. Segundo o princípio das misturas de sólidos em camadas (Mitchel e Ash,1982; Gari, 1992), verifica-se que o grau de homogeneização depende do número de camadas do lote, recomendando-se a formação de

lotes estratificados com o maior número possível de camadas. O consumo deve ser feito em fiadas verticais da totalidade do lote constituído.

O armazenamento dos lotes deve ser feito a céu aberto (nos locais de extracção ou em parques apropriados) e, posteriormente, em armazéns cobertos.

Durante o armazenamento ocorrem transformações associadas às condições do meio que são mais ou menos intensas em função de diversos factores a que forem sujeitas, tais como a humidade, temperatura, exposição (armazenamento a descoberto, em tulha coberta, em silos, etc.) interferindo directamente na qualidade dos materiais.

Um factor benéfico é a acção de microorganismos (algas, bactérias e fungos) que promove, pela secreção de gomas resultantes da sua actividade metabólica, uma melhoria relevante das propriedades cerâmicas das matérias primas.

A reacção dos minerais com os produtos resultantes do metabolismo das bactérias e fungos, acontece principalmente por dissolução ácida dos minerais, reduzindo o seu tamanho ou aglutinando-os com as gomas segregadas (Kromer e Mortel, 1988). Também a diminuição do teor de ferro pode ocorrer na superfície e na estrutura dos minerais, ou mesmo na diminuição do teor de pirite (Kelly *et al.*, 1988). Os benefícios desta acção de envelhecimento das matérias primas argilosas ainda não se encontra bem estudado, faltando ainda esclarecer, por exemplo, quais os organismos mais indicados para determinada região, as condições de actividade mais intensa e o tempo de exposição. A prática da cultura destes tipos de organismos, direccionada para diminuir o tempo de maturação, minimizar determinada impureza ou incrementar algumas propriedades cerâmicas das matérias primas deve, também, ser implementada.

A exposição das matérias primas ou lotes aos factores naturais de meteorização também é interessante, embora se processe de forma relativamente lenta. As variações térmicas que promovem a desagregação do material, associadas à circulação de águas meteóricas, facilitam a dissolução e conseqüente remoção de sais. Também o seu arejamento implementa a oxidação de minerais penalizadores das matérias primas (pirite, marcassite,  $\text{FeS}_2$ , etc.), constituindo assim reacções com benefício para as propriedades das misturas a utilizar.

Antes ou depois desta fase os materiais lotados sofrem uma desagregação mecânica grosseira e/ou moagens mais finas, até se atingir a granularidade pretendida para o processo fabril.

A mistura de aditivos (carbonato de bário, dolomite, talco, etc.) quando necessários, são adicionados normalmente em quantidades relativamente reduzidas e doseados a partir de silos durante o transporte (em telas) das pastas cerâmicas.

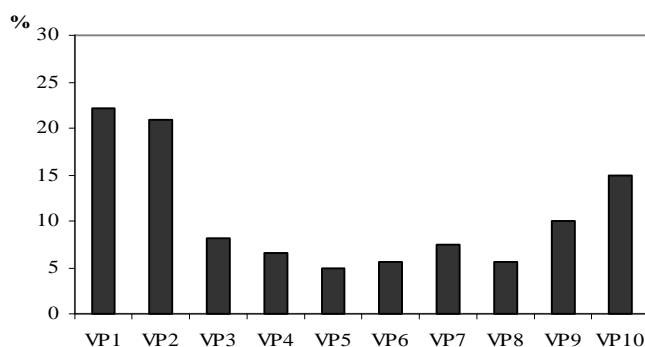
As pastas cerâmicas são o resultado da formulação mais adequada a partir de um conjunto de várias matérias primas disponíveis, visando a obtenção de um produto determinado ou a melhoria do processo de produção. Durante a fase de lotação a promoção da homogeneização é um factor muito importante, pelo que o controlo das suas propriedades deve ser sistemático.

Os ensaios que podem ser utilizados neste controlo, necessariamente expeditos para poderem responder em tempo real à indústria transformadora, são a análise granulométrica, o conhecimento dos resíduos retidos em peneiros com determinada malha e, eventualmente e por via indirecta, da relação entre a granularidade e a mineralogia através da determinação da superfície específica pelo ensaio de adsorção do Azul de Metileno, descrito no ponto 5.2.7.1. Estes ensaios também podem ser utilizados em processos rotinados, para controlo na recepção das matérias primas e aferição da homogeneidade dos materiais recepcionados.

#### **3.4.1.1. Defeitos dos produtos cerâmicos resultantes de lotação e armazenagem**

A acção de formação do lote, para além da simples metodologia de ordenação dos materiais de forma sequencial e ponderada conforme a constituição pretendida, deve promover uma homogeneização mais ou menos perfeita consoante a textura da matéria prima. As diferenças que ocorrem, mesmo ao nível de uma mesma camada, podem ser significativas, com reflexos nas propriedades cerâmicas que os produtos apresentam, quer durante o processo fabril quer nos produtos finais.

Um exemplo desta situação ocorreu no barreiro de Vale Preto (Tomar), num lote não homogeneizado constituído por estratificação horizontal. Após a sua formação procedeu-se à colheita de dez amostras de argila para avaliação da sua homogeneidade textural. Os valores obtidos para o resíduo retido no peneiro de malha 0,063 mm são os constantes na figura 3.1.



*Figura 3.1 – Valor do “resíduo no peneiro 0,063 mm” avaliado em dez amostras colhidas num lote não homogeneizado*

A disparidade destes valores reflecte-se nas características das argilas, podendo-as diferenciar quanto à sua adequabilidade cerâmica. Para aferir a amplitude desta

heterogeneidade realizaram-se, também, ensaios cerâmicos após secagem e cozedura, considerando-se:

- humidade de extrusão
- retracção verde-seco e seco-cozido (a 950 °C)
- resistência mecânica em seco e após cozedura (a 950° C, num ciclo de 5°C/min e patamar de 1 hora à temperatura máxima)
- absorção de água.

Através da figura 3.2 observa-se que os valores da resistência mecânica à flexão e da retracção são, genericamente, directamente proporcionais, com variações (valor da média mínimo e máximo) da ordem de 50 kgf/cm<sup>2</sup> na resistência mecânica e de 4% na humidade de extrusão. Na retracção linear as variações são ligeiras (inferiores a 2%).

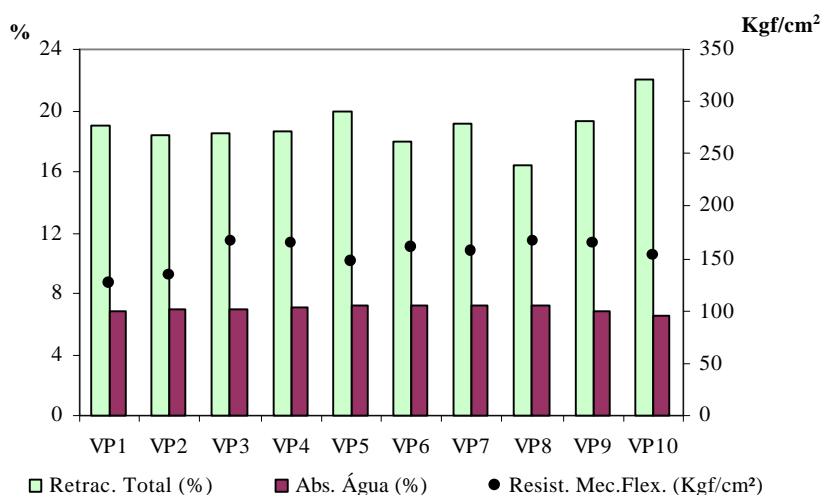


Figura 3.2 - Valores das propriedades cerâmicas, após secagem, avaliadas em dez amostras do lote não homogeneizado L1 (Vale Preto). Nota: a humidade de extrusão é calculada sobre base húmida.

A mesma tendência é observada nos provetes cozidos, com efeitos mais relevantes na resistência mecânica cujo intervalo entre as médias máxima e mínima é de cerca de 150 kgf/cm<sup>2</sup>. Os valores da absorção de água são, também directamente proporcionais. Constata-se pois que as variações discutidas indicam estar correlacionadas com a variação da textura.

Verifica-se, assim, que a simples estratificação do lote pode não ser suficiente para garantir a constância das suas características, por poderem ocorrer pequenas variações laterais de fácies nas camadas exploradas. É aconselhável, então, a promoção de uma melhor e intensa homogeneização do material, acompanhada pela reavaliação sistemática das suas características até se atingirem os objectivos pretendidos.

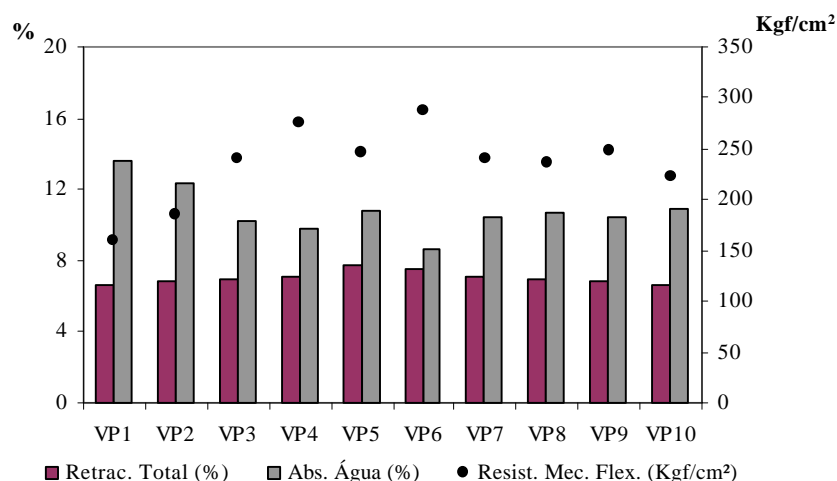


Figura 3.3 – Valores das propriedades cerâmicas, após cozedura, avaliadas em dez amostras do lote não homogeneizado L1 (Vale Preto)

### 3.4.2. Moagem, dosagem e mistura

A redução do tamanho médio do grão dos materiais pode constituir uma acção necessária ou preventiva, dependendo da tipologia de matérias primas que intervêm nos lotes. Devido à própria natureza geológica dos materiais, em regra sedimentos terrígenos, podem conter partículas de calibre superior ao calibre médio (grãos de quartzo, quartzito, calcário, etc.) que, se não forem adequadamente fragmentadas, podem provocar importantes defeitos nas peças cerâmicas ou afectar o bom funcionamento da linha de produção, por danificação, rápido desgaste ou descalibração de diversos equipamentos mecânicos do processo.

Existem várias técnicas de fragmentação dos materiais, que contemplam o uso de diversos tipos de moinhos (galgas, pendulares, maxilas, martelos, etc.) até aos laminadores em série com diferentes aberturas. Estes equipamentos posicionam-se nas fases de pré-preparação e preparação, ou no princípio da linha de produção.

A operação da mistura denominada “amassamento” é efectuada num amassador, onde também é adicionada a água necessária para a conformação. Este equipamento encontra-se normalmente acoplado à conformação dos materiais, que é realizada em extrusoras ou feiras. Para promover uma melhor mistura, algumas linhas de produção utilizam também, previamente, misturadores-raladores.

Anteriormente à implementação da automação e ao desenvolvimento tecnológico na indústria cerâmica, a mistura da matéria prima era uma tarefa efectuada à parte, num mecanismo movido a tracção animal, denominado maromba (Ribeiro, 1972).

A mistura constitui, assim, uma operação destinada a misturar os materiais doseados durante o processo, promovendo a homogeneização e a delaminação,

principalmente dos filossilicatos, cujo hábito finamente lamelar tende a conferir uma direccionalidade prejudicial ao processamento dos materiais cerâmicos.

### **3.5. Conformação e corte**

O processo de conformação baseia-se na extrusão, plástica, de uma lastra obrigada a passar pelo bocal da fieira, com a morfologia e os elementos necessários para conferir a forma ao produto.

A junção de água na fase da mistura (preparação), necessária para que o material adquira plasticidade para a conformação, é dependente da capacidade de adsorção de água dos minerais existentes, pelo que os minerais argilosos, também designados por plásticos, são os que desempenham o papel mais importante nesta fase, o qual se repercute nas fases sucedâneas.

A quantidade de água, que confere a plasticidade à pasta, é tanto maior quanto mais fino for o material a extrudir e quanto mais rico em filossilicatos com estrutura do tipo 2:1 e expansiva. Não só pelo facto dos constituintes terem superfície específica elevada, porosidade aberta com capilares de diâmetro reduzido e granularidade baixa, mas também devido à existência de camadas estruturais expansivas na estrutura cristalina daquele tipo de minerais, como já foi referido no ponto 3.2.

Após a extrusão da massa é necessário proceder ao corte, em elementos com a configuração do produto final.

As transformações observadas durante esta fase são relativas à modificação da forma física, que plasticamente adquirem sob acção de pressão. As suas influências são observadas no produto seco (rebarbas provenientes do corte) e no produto final, pela orientação preferencial da rede capilar, das partículas de filossilicatos e dos componentes “não plásticos”, principalmente à superfície do corpo cerâmico (resultante do contacto da pasta com as paredes e os cubos da extrusora, que conferem a forma do produto durante a conformação) em especial se tiverem hábito lamelar.

#### ***3.5.1. Defeitos dos corpos cerâmicos dependentes da mistura das matérias primas e da conformação***

Os defeitos que se observam na fase de mistura das matérias primas e da fase da conformação da pasta estão associados à homogeneidade da pasta, forma das partículas constituintes, morfologia da rede de poros e condições de processamento, e manifestam-se principalmente sob a forma de defeitos direccionais (Robinson, 1978).

As partículas minerais constituintes com hábito lamelar, nomeadamente os filossilicatos, são susceptíveis de orientar os eixos maiores paralelamente à superfície das



peças cerâmicas, durante a passagem da pasta pela boca da extrusora e respectivos cubos, provocando defeitos de orientação micro-estruturais.

A revelação destes defeitos estruturais observa-se principalmente durante as fases a jusante da conformação, resultando em exfoliações e laminações. A própria força do processo introduz tensões internas que, tal como acontece por influência dos defeitos microestruturais, se ampliam nas fases de secagem, cozedura e, muitas vezes, após colocação em obra (Fischer *et al.*, 1986). Também a diferença em termos de textura entre as zonas superficiais dos corpos cerâmicos e as zonas mais interiores, nomeadamente por a rede de poros ser mais fina e orientada à superfície, favorece o aumento de pressão capilar nesta zona, permitindo o arrastamento de sais intrínsecos aos próprios materiais ou, após colocação em obra, de sais existentes nas argamassas, que precipitam na superfície dos corpos provocando manchas indesejáveis ou aumentando os defeitos físicos originados pelas forças de conformação dirigidas.

### **3.6. Secagem**

A quantidade de água adicionada no processo de conformação por extrusão é relativamente elevada, de forma a conferir a plasticidade mínima para que estes materiais sejam convenientemente moldados. A secagem<sup>1</sup> destina-se a retirar a água utilizada na conformação, preparando o material para a fase de cozedura.

A tipologia da matéria prima, especialmente o seu cortejo argiloso, desempenha um papel muito importante nesta fase do processo, pois a interacção água com a superfície dos diversos minerais de argila, pode facilitar ou dificultar a libertação de água da peça.

A secagem inclui a transferência de calor do meio envolvente para o material e a transferência simultânea de vapor de água do interior para o exterior do corpo cerâmico. O desenvolvimento de forças internas originadas pela tensão diferencial entre a superfície do corpo (que retrai primeiro) relativamente ao interior, pode ocasionar o aparecimento de alguns defeitos. Estas forças são tanto mais intensas quanto mais rapidamente se processar a secagem (a temperaturas elevadas e humidade relativa baixa), pois maiores serão os desequilíbrios de teores de humidade (no próprio material) e, conseqüentemente, a diferença de amplitude na retracção entre pontos vizinhos. Este facto promove a formação de tensões que podem originar a quebra dos produtos logo na fase de secagem ou durante as transformações seguintes do processo de produção.

A remoção da água do material não se faz com a mesma facilidade durante o processo. A fase inicial, em que o comportamento do sólido é essencialmente não

---

<sup>1</sup> Considerou-se material seco quando aquecido à temperatura 110°C apresenta peso constante.

higroscópico, depende principalmente das condições externas que interferem na fase gasosa (humidade, temperatura, pressão e velocidade do ar); a fase final, higroscópica, depende da forma como se encontra a água na estrutura do material estando condicionada, conseqüentemente pela mineralogia, tamanho médio do grão, empacotamento do grão e natureza da superfície do material.

Quanto mais baixo é o teor de humidade do material maior é a resistência à transferência de massa de água da fase líquida para a fase gasosa, aumentando o tempo de secagem. Este efeito pode ser contrariado através do aumento da energia térmica no sistema.

É, genericamente, aceite que a fase de secagem ocorre em três etapas. É nas referências mais antigas sobre este assunto destaca-se o trabalho de Emile Bourry, (1897), que ao estudar o comportamento das argilas durante a secagem, identificou três estádios com o seguinte comportamento: num primeiro estádio o material diminui de volume, proporcionalmente à perda de água; um segundo estádio corresponde à formação da porosidade, ao mesmo tempo que a pasta continua a contrair; um terceiro estádio é referente a cessação da diminuição do volume aparente, sendo a porosidade proporcional à água eliminada.

Assim, a passagem do primeiro estádio para o segundo acontece quando a velocidade de evaporação é superior à reposição da mesma quantidade de água que é removida da superfície. A razão da remoção de água do sólido diminui e o horizonte de evaporação evolui no sentido do núcleo da peça. Esta situação é complementada pela condução parcial do calor recebido na superfície da peça e evolução para o seu interior e também pela difusão do vapor de água formado no interior para a superfície.

O terceiro estádio inicia-se quando se verifica a necessidade de aumentar a energia térmica do sistema, para contrariar as forças de adsorção da água residual inerente ao material. É nesta fase que se observa (pelo menos em aparelhos de elevada sensibilidade) uma ligeira dilatação, atribuída à acção de forças de tensão superficial entre a água e as partículas dos minerais de argila, passando de um estado de desorção ao estado de adsorção (Jouenne, 1975).

Esta etapa termina quando a humidade do sólido atingir o equilíbrio (humidade de equilíbrio) com a da atmosfera envolvente. Assim, se o valor da humidade relativa do meio for zero, então o sólido pode atingir o estado anidro ou, então, a humidade do sólido (humidade de equilíbrio) tende para o valor da humidade relativa do meio.

Kazansky (1949, in Keey 1972) ao estudar o processo de secagem através da relação entre a temperatura do corpo (de um provete de argila) e a temperatura do meio, em função do tempo, identificou 5 estádios de retenção de água: o primeiro estádio relaciona-se com a água livre, não ligada, que se encontra à superfície do provete e nos

poros maiores; o segundo estágio situa-se na dependência das pontes de água formadas entre as superfícies dos poros; no terceiro estágio, a água reside nos capilares mais finos; o quarto estágio relaciona-se com a água adsorvida em camadas multimoleculares e, finalmente, o quinto estágio associa-se com a água adsorvida na camada monomolecular.

Conhecendo a curva de secagem para os materiais argilosos, nomeadamente o valor do ponto crítico (valor a partir do qual se observa uma grande diminuição na velocidade de retracção relativamente à perda de água), pode otimizar-se a operação acelerando o processo de secagem, aumentando a temperatura e o fluxo de ar sem efeitos de retracção significativos.

O valor da humidade de equilíbrio, também chamado isotérmica de equilíbrio, tem importância especial no processo produtivo e o seu valor depende da humidade, temperatura do meio e das características do material. Assim, para cada temperatura e tipo de material, pode-se construir uma curva que representa o equilíbrio entre a humidade relativa do ar e a humidade do sólido (Keey, 1972; Ketelaars, 1992; Gaillard, 1996).

O conhecimento das isotérmicas de equilíbrio permite, para o material visado, determinar o valor da água residual (humidade de equilíbrio) de forma a evitar a reabsorção de água. Se a secagem se processar até valores abaixo da humidade do meio exterior e houver necessidade de retirar o material do secador, as peças têm tendência a absorver humidade do meio até estabelecer o equilíbrio. A forma a evitar e controlar este efeito é manter o valor da humidade residual do sólido igual ou ligeiramente superior à humidade relativa do meio.

Se o diferencial do valor for elevado e as características do material, mineralogia, superfície específica e porosidade tiverem apetência para adsorverem água, a reposição da humidade pode ser rápida ou criar desequilíbrios entre a superfície e o interior das peças e, conseqüentemente, favorecer o aparecimento de defeitos, tais como fissuras e microfissuras, com reflexos directos na resistência mecânica dos produtos.

### ***3.6.1. Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na secagem***

Os principais defeitos que ocorrem nos materiais durante a fase de secagem relacionam-se com a apetência à retracção que o material evidencia (normalmente os que têm valores de índice de plasticidade mais elevados), às desigualdades de secagem na mesma peça (originando contracções diferenciais e diferenças de resistência), à capacidade de adsorção de água após secagem (reabsorção) e, também, à existência de sais no sistema.

Quanto maior for a apetência dos materiais para retraírem (granularidade mais fina e argilas mais plásticas), maior deve ser o cuidado no controlo de secagem, evitando-se

que a superfície e arestas das peças aconteça uma contracção maior e se adquira um comportamento mais frágil relativamente ao núcleo, que ainda tem alguma plasticidade. Esta situação favorece o aparecimento de tensões de tracção entre a superfície das peças e o seu núcleo, podendo resultar em rupturas, que serão tanto maiores quanto mais elevado for o diferencial de retracção entre pontos vizinhos durante a própria fase de secagem. Estas rupturas, apesar de originadas na secagem, podem manifestar-se apenas durante a cozedura das peças.

Após a secagem pode acontecer reabsorção de água, se o valor da humidade de equilíbrio do material argiloso que constitui o corpo cerâmico for menor relativamente às condições do meio ambiente onde o corpo permanece. O problema sucede, principalmente, entre a secagem (saída do secador) e a cozedura (entrada no forno), e depende do tempo de exposição dos corpos cerâmicos, das condições do meio e da humidade do próprio corpo.

A relação entre a quantidade de água absorvida e a humidade relativa do meio não é linear, observando-se um aumento apreciável de água absorvida do meio para valores de humidade relativa superiores a 50%, atingindo valores próximo do ponto crítico, obtido durante a secagem, quando os corpos atingem o equilíbrio em atmosferas com 90 a 100% de humidade relativa, (Alviset, 1967; Brownell, 1976).

As consequências deste efeito são a formação de fissuras principalmente nas arestas dos corpos cerâmicos onde o diferencial da humidade, em relação com o interior, por dificuldade de circulação, provoca uma expansão diferencial entre a superfície e o núcleo. Esta fissuração, como anteriormente foi referido, pode ser observada durante o período de exposição ou, nalguns casos, reflectir-se em quebras durante a movimentação e/ou cozedura. A forma mais eficaz de obviar este defeito reside no controlo da humidade dos corpos à saída do secador, de forma a possuírem um valor de humidade residual em equilíbrio com a humidade do meio onde permanecerão por tempo determinado.

Com reflexos nas fases finais de secagem e durante a cozedura pode observar-se a precipitação de depósitos salinos (sais solúveis) que, por fenómenos de capilaridade, ascenderam à superfície das peças, dissolvidos na água, principalmente durante a primeira fase de secagem. Esta situação é favorecida pela elevação da temperatura do meio, pois aumenta a solubilidade dos sais. Também por este facto, as temperaturas durante a primeira fase de secagem devem ser relativamente baixas.

### **3.7. Cozedura - Transformação térmica de minerais**

O objectivo principal da cozedura é converter a peça conformada, a partir da pasta com as matérias primas entre as quais a argila tem um papel destacado, num material (cerâmico) resistente, duro e com grande estabilidade nas condições ambientais em que se

encontre. As características cerâmicas dos produtos finais, tais como: resistência mecânica, porosidade, estabilidade relativamente à humidade e aos químicos, expansão térmica, condutividade térmica, dureza, cor, manifestação de efluorescências, etc., são resultantes quer da amplitude quer do tipo das fases que se formam durante a cozedura.

As reacções de baixa temperatura mais frequentes acontecem até valores próximos de 300°C, afectando principalmente os minerais argilosos e envolvem a perda de “água zeolítica” existente entre camadas estruturais de certos minerais argilosos (minerais expansivos) relacionada com a solvatação dos catiões presentes entre as referidas camadas estruturais. O efeito provocado é especialmente visível nas esmectites, nas vermiculites e nos interstratificados ilite-esmectite e ilite-vermiculite, minerais onde se constata o colapso dos espaços hidratados das inter-camadas estruturais reduzindo-se o valor do espaçamento basal de cerca de 14 Å para cerca de 10 Å, coincidente com os espaçamentos dos minerais argilosos do tipo 2:1 não expansivos. Este efeito processa-se a temperatura tanto mais elevada (da ordem dos 200° C), quanto maior for o grau de solvatação dos catiões existentes nos espaços intercamadas estruturais deste minerais. O valor preciso do espaçamento basal dos minerais desidratados depende do tipo de catiões presentes nos espaços inter-camadas estruturais, da humidade do ambiente e, particularmente, da temperatura considerada (Brindley e Lemaitre, 1987).

As reacções desenvolvidas a temperaturas que oscilam entre os valores 300° C a 750° C são tipicamente reacções de desidroxilação (por exemplo de hidróxidos de ferro e de minerais argilosos) que produzem a formação de fases “quase estáveis” desidroxiladas. Estas reacções dependem da presença de vapor (mesmo a baixas pressões), do tamanho e empacotamento das partículas.

Algumas das transformações de fase, que se verificam comumente a alta temperatura, nos principais minerais argilosos das matérias primas cerâmicas, usadas no sector de construção, constam do quadro 3.2.

A remoção dos grupos OH<sup>-</sup> externos (superficiais) e, posteriormente, os grupos OH<sup>-</sup> internos, segundo Tschapek, (*op.cit.*), permite o contacto entre os grãos constituintes da pasta e a formação de “pontes” de Si-O-Si. Com a evolução da subida de temperatura inicia-se o processo de sinterização, que nos materiais estudados tem lugar é em presença de fase líquida.

As transformações durante a sinterização em fase líquida, (Kingery *et al.*, 1976; Kingery, 1978) iniciam-se por uma fase de rearranjo das partículas após a fusão das capas superficiais de alguns grãos, originando uma densificação rápida do sistema principalmente por acção de pressão capilar, por deslocação e rearranjo das partículas sólidas uma sobre as outras e por quebra das pontes de material fundido entre as partículas. A velocidade da densificação é dependente da solubilidade da fase sólida na

fase líquida, da viscosidade da fase líquida e da forma e distribuição do tamanho do grão das partículas.

Quadro 3. 2 – Sumário de reacções térmicas gerais dos principais tipos de minerais argilosos, segundo Brindley e Lemaitre (1987, p. 321).

<b>Minerais dioctaédricos</b>				
<b>Caulinite (1:1)</b>	----- Estado de prédesidroxilação -----	“Metacaulinite”	----- Fase tipo da espinela **	-----Mulite*
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$		450 – 580 °C	900 °C	1000 – 1100 °C $Al_6Si_2O_{13}$
<b>Montmorilonite<sup>+</sup></b>	----- Montmorilonite anidra -----	Montmorilonite desidroxilada	----- Fase tipo da espinela *	-----Mulite*
<b>(2:1) exp.</b>	150 – 250°C	600 - 700 °C	1000°C	1150 °C
<b>Moscovite (ilite)</b>	----- Moscovite desidroxilada -----	Fase tipo espinela*	----- Mulite* (Corundum, $\gamma$ -Alumina)	
<b>(2:1)</b>	600 - 700°C	1050°C	1250°C	$\alpha$ - $Al_2O_3$
<b>Minerais Trioctaédricos</b>				
<b>Clorite**</b>	----- Desidroxilação parcial ou completa -----			-----Olivina*
<b>(2:1)</b>	450 – 550 °C		800 °C	

\* Com separação de Si e/ou outras fases

<sup>+</sup> Fórmula ideal  $M^{+}_{0,33}nH_2O.(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$

\*\* Fórmula ideal  $(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

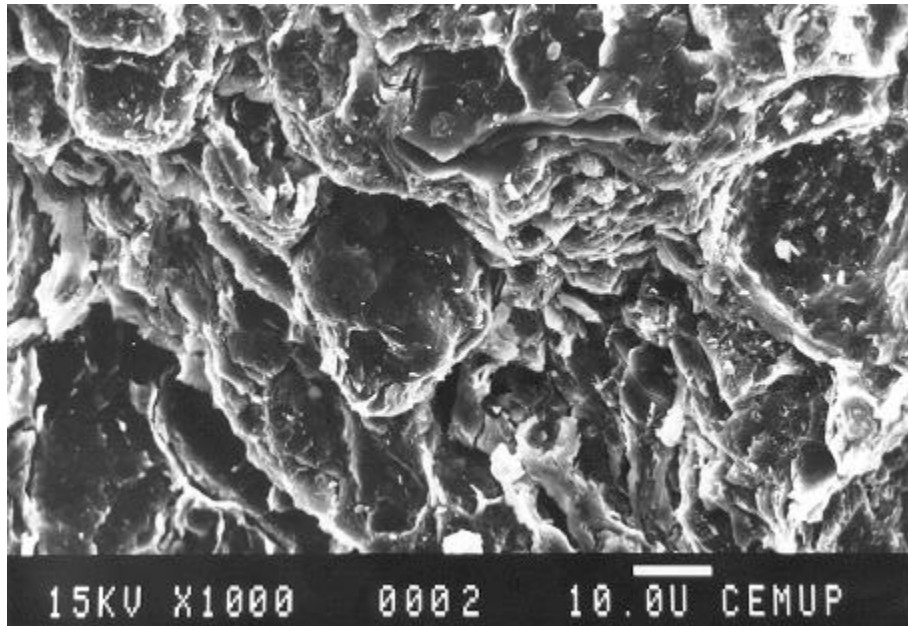
Concluído o estágio de rearranjo de partículas, o estágio seguinte, designada de solução/precipitação, resulta da maior solubilidade verificada nos pontos de contacto entre partículas relativamente a outros pontos na superfície das mesmas partículas sólidas. A transferência de material a partir dos pontos de contacto é favorecida fazendo com que a distância entre os centros das partículas diminua e se verifique a densificação do corpo cerâmico

O terceiro estágio, que promove a formação de esqueleto sólido ou coalescência, verifica-se pelo contacto entre partículas sem fase fundida entre elas, podendo ocorrer transferência de material entre a fase sólida e originar densificação, mas a uma velocidade menor da que se verifica nos estágios anteriores, sendo semelhante à sinterização no estado sólido.

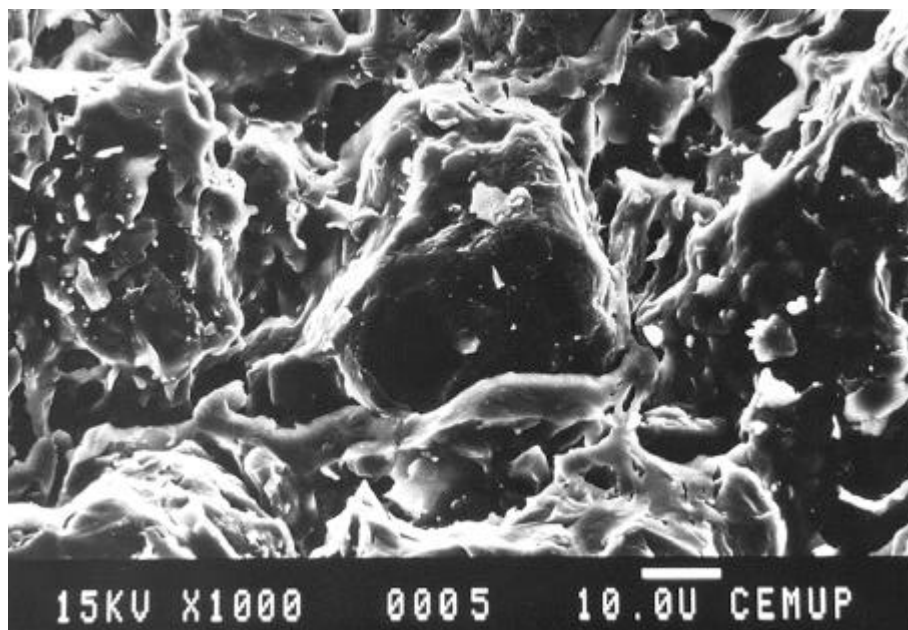
Os estágios de sinterização com presença de fase líquida podem não ocorrer separadamente. Em muito sistemas observa-se sobreposição entre estágios sucessivos.

As fotografias 3.1, 3.2 e 3.3 exemplificam a modificação da micro-estrutura com a temperatura de cozedura passíveis de ocorrerem no tipo de matérias primas em estudo. Salienta-se que a 950° C já se constata o arredondamento de alguns dos grãos de vértices mais salientes, estando o material de acordo com o primeiro estágio de sinterização descrito.

A 1025° C a quantidade de fase vítrea aumenta, observando-se a esta fase nas superfícies dos grãos. A maior contracção nesta temperatura, segundo as informações termodilatométricas obtidas, figura 6.2.9, indicia que o material atingiu o segundo estágio de sinterização – solução/precipitação.

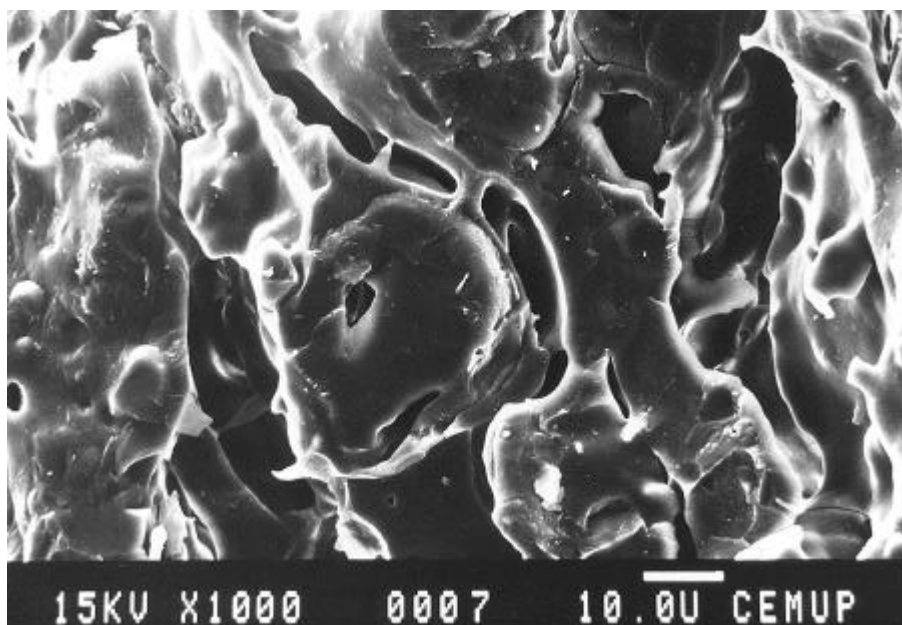


Fotografia 3.1 – Textura do material à temperatura de cozedura de 950° C (temperatura de pirómetro) da argila VGS 2



Fotografia 3.2 - Textura do material à temperatura de cozedura de 1025°C (temperatura de pirómetro) da argila VGS 2.

Os limites difusos dos grãos e o aparecimento de “golas” ou formação pontes nos poros, revela que a fase vítrea tem grande expressão à temperatura 1100° C comuns na tipologia das argilas considerada, diminuindo assim a porosidade aberta (contacto entre grão) e aumentando quer a porosidade fechada quer a densificação do corpo cerâmico. A morfologia revelada pela fotografia 3.3 indica que, àquela temperatura, o material se encontrava ainda no segundo estágio.



Fotografia 3.3 - Textura do material à temperatura de cozedura de 1100° C (temperatura de pirómetro) da argila VGS 2

Um dos efeitos da transformação térmica nos materiais de argila é a sucessiva perda de capacidade de adsorção, relacionada com a alteração da capa superficial e com a diminuição da superfície específica das partículas. A diminuição da superfície específica é função do engrossamento e densificação do material a temperaturas mais elevadas, da sua decomposição e respectiva sinterização (Tschapec, 1952).

As reacções que se processam nas matérias primas durante a transformação térmica de elevada a temperatura (reacções de recristalização) são normalmente incompletas ou “quase-completas”, e o seu estado de equilíbrio depende de factores relacionados com a própria operação de cozedura (velocidade, atmosfera, ciclo utilizado) e com a composição química, mineralógica e granulométrica dos minerais constituintes. Em matérias primas finamente divididas e ciclos de cozedura muito lentos as reacções aproximam-se bastante do estado de equilíbrio.

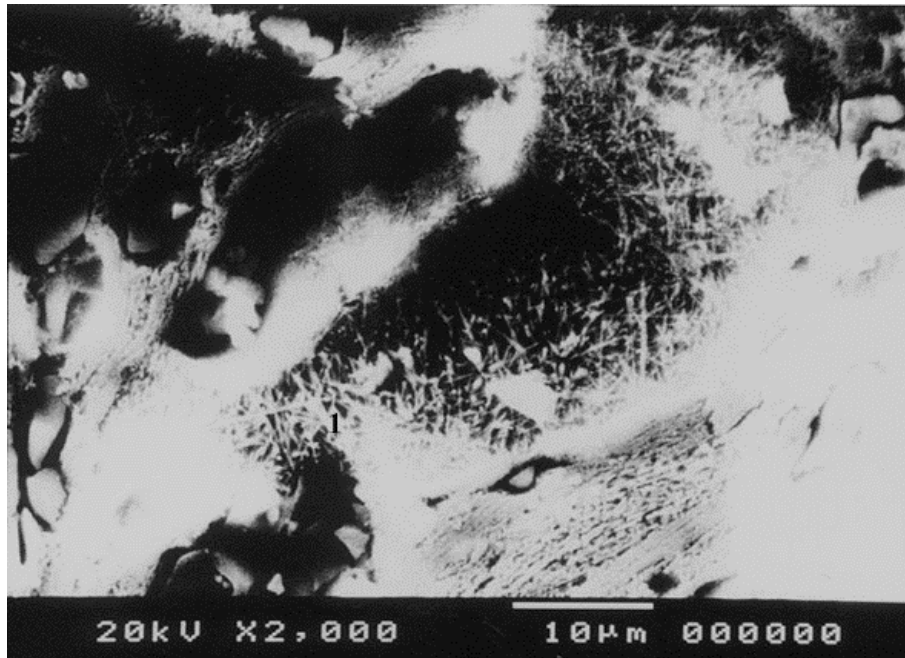
Em função da temperatura alcançada e do patamar adoptado formam-se sucessivamente novas fases minerais (designadas por fases de alta temperatura<sup>2</sup>), quadro 3.2 e fotografia 3.4, permanecendo outras relativamente inalteradas, segundo transformações conhecidas como topotáticas (Brindley e Nakahira, 1958, 1959; Brindley e Lemaitre, 1987). Assim, os minerais constituintes das pastas, em especial os filossilicatos quando sofrem transformações térmicas, não se decompõem bruscamente originando uma nova fase mineral nem variam a sua composição por adição de outros componentes. A sua transformação tende a ser o resultado de uma série de reacções que começam a processar-se quando o limite de equilíbrio desse mineral é ultrapassado. Estas reacções são graduais

---

<sup>2</sup> São reacções que se processam principalmente a temperaturas superiores a 800°C (Brindley e Lemaitre, 1987)



e os produtos mantêm sempre uma afinidade estrutural relativamente às fases antecedentes.



Fotografia 3. 4 - Textura do material à temperatura de cozedura de 1175° C (temperatura de pirómetro) da argila VGS 2. 1- cristais de mulite.

Numa pasta cerâmica tradicional a fase líquida, que se forma na sinterização a elevadas temperaturas, vai ocupar os espaços livres distribuindo-se à volta das partículas mais refractárias, actuando como um aglutinante durante o arrefecimento. A quantidade de fase vítrea admissível a uma determinada temperatura, sem provocar fenómenos pirolásticos, é função da quantidade de fundentes presentes.

De acordo com o presente estudo, as transformações dos minerais podem ser identificadas relativamente às reacções que se vão processando, através da obtenção dinâmica de dados fornecidos por curvas termodiferenciais (indicadoras de reacções exotérmicas ou endotérmicas que envolvem perdas ou ganhos de energia), curvas termogravimétricas (que permitem o estudo da variação de massa da pasta) e curvas termodilatométricas (indicadoras das contracções que o material sofre durante a cozedura), (Grim, 1953; Caillere, 1963; Brownel, 1976; Brindley e Lemaitre, 1987). Também os resultados das propriedades cerâmicas obtidas a diferentes temperaturas de cozedura (retracção linear, resistência mecânica e absorção de água) e a composição mineral (DRX) para cada ciclo e temperatura de cozedura ensaiadas (Kingery, 1978; Fuente *et al.*,1990), constituem um suporte de análise para compreensão das transformações térmicas verificadas.

Os produtos cerâmicos tradicionais, e em particular os de construção, são obtidos a partir de uma mistura que engloba minerais de argilosos (plásticos) e minerais não argilosos (não plásticos ou duros), dependendo as reacções que se produzem durante as

diferentes fases do processamento da sua percentagem relativa e do grau de reactividade destes constituintes. Sendo a complexidade mineral das pastas elevada, as fases resultantes da cozedura tendem a ser reduzidas, formando um sistema mais simples em que a fase vítrea é importante, uma vez que a sua quantidade influencia as propriedades do produto final e as fases cristalinas formadas dependem da composição das matérias primas.

Depois da cozedura e do arrefecimento das peças procede-se à “Paletização” e embalagem dos corpos cerâmicos, ficando assim concluída a fase de produção. O armazenamento em parque, a expedição e a comercialização, constituem as etapas seguintes, após as quais o material é colocado em obra.

### ***3.7.1. Defeitos dos corpos cerâmicos que ocorrem na cozedura***

Os defeitos que podem ocorrer durante e após cozedura resultam, frequentemente, da composição das próprias matérias primas utilizadas, quer por não serem adequadas ao processo quer por outras situações relacionadas com o seu processamento.

Os defeitos com origem a montante da cozedura, relacionados com: a deficiente adequação e/ou lotação das matérias primas, a falta de conveniente controlo e/ou a diversos problemas do processamento, provocam tensões ampliadas quando ocorre a transformação térmica.

Deste modo, os defeitos mais comuns, são o aparecimento de fendas de contração por arrefecimento, empolamento dos materiais e a ocorrência de “coração negro”.

As fendas de arrefecimento resultam de tensões devidas ao comportamento diferenciado dos constituintes das pastas, que em conjugação com os gradientes térmicos, dão origem ao aparecimento de fissuras e microfissuras, mais acentuadas quando a forma das peças é complexa e, essencialmente, quando a espessura varia, sendo nestas zonas a probabilidade de ruptura mais relevante.

A fissuração do quartzo resulta da combinação da granularidade, da velocidade de aquecimento e/ou arrefecimento a uma temperatura próxima dos 573° C, por ser a essa temperatura que se verifica a inversão estrutural reversível do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$ , no aquecimento, e quartzo- $\beta$  em quartzo- $\alpha$ , no arrefecimento que é acompanhada de variação de volume de cerca de 2%. Uma inversão do quartzo rápida e forçada, aumenta a probabilidade do aparecimento da fissuração, com origem, principalmente, nos grãos de quartzo de maior dimensão.

O empolamento dos materiais é devido à expansão de gases, resultantes da decomposição de fases pré-existentes a temperaturas relativamente elevadas, que ficam retidos no interior do corpo cerâmico no início da formação da fase vítrea. O estado semi-plástico (piroplástico) e a impermeabilização (pela fase vítrea) da superfície que as peças

adquirem neste período, associada à pressão atingida pelos gases provocam o consequente empolamento das peças. Quando este empolamento é acompanhado pelo acentuado escurecimento das peças, indicia a formação de abundante fase vítrea, originando um fenómeno designado por “sobrecocedura”, figura 3.4, com reflexo negativo nas propriedades cerâmicas (resistência mecânica, retracção linear e absorção de água).

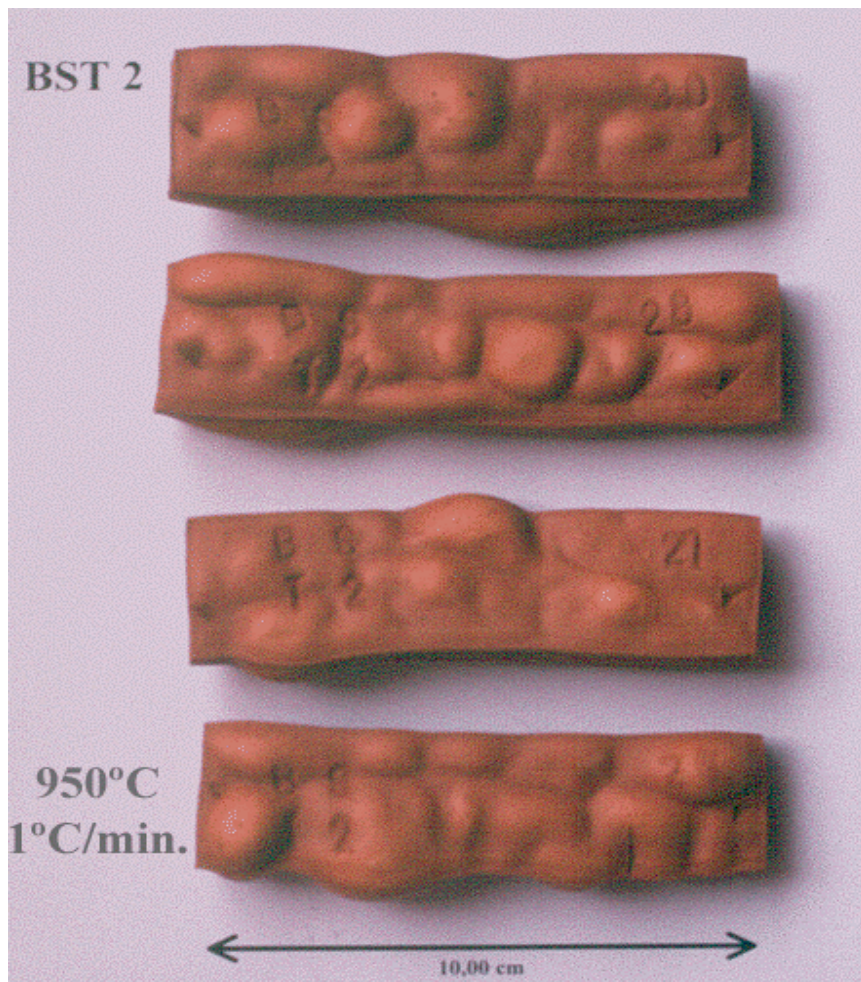


Figura 3.4 – Aspecto de “sobrecocedura” (piroplasticidade) em corpos de prova da argila BST2 cozidos a 950°C com taxa de aquecimento de 1°C/min e 1 hora e manutenção à temperatura máxima.

O “coração negro” que se observa, por vezes, no interior das peças cozidas, tem origem, normalmente, em resíduos de carbono formados por carbonização ou pirólise da matéria orgânica contida nas pastas (catalisada pelos silicatos de alumínio existentes) ou no aparecimento do ferro na forma reduzida ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou  $\text{FeO}$ ) na zona do núcleo, resultante da redução parcial do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inicial por acção do ambiente provocado pela carbonização e falta de circulação do ar devido à formação de fase vítrea prematura, (Brownell, 1976; Juan, 1989; Medall, 1989). Por vezes o “coração negro” é acompanhado de empolamentos e deformações pirolásticas fracturas e microfracturas, que diminuem a resistência mecânica das peças e aumentam a sua absorção de água.

Existem casos em que a formação de “coração negro” favorece algumas propriedades cerâmicas, tais como o incremento do grau de greisificação (Houseman e Koenig, 1971) e o aumento da resistência mecânica e da resistência ao gelo (Elias, 1980).

O “coração negro” pode ser evitado pela utilização de matérias primas que possuam teores reduzidos de matéria orgânica e/ou compostos de Fe(II), recorrendo a aditivos que permitam manter uma permeabilidade suficiente dos corpos cerâmicos durante a combustão da matéria orgânica de modo a evitar a formação de ambientes redutores e a libertação de todo o carbono existente sob a forma de CO ou CO<sub>2</sub>, optimizando o ciclo de cozedura do forno ou através da injeção de oxigénio para facilitar a acção de oxidação (Medall, 1989).

### 3.8. Emissões durante o processo de cozedura

As operações térmicas (secagem e cozedura) realizadas na indústria cerâmica são as principais responsáveis pelas emissões de efluentes gasosos que ocorrem no processo de fabrico e resultam da transformação da matéria prima, dos combustíveis e do modo de operação dos equipamentos da linha de produção.

Não excluindo a importância das emissões que resultam principalmente dos combustíveis ainda usados, como os sólidos, o fuelóleo, nafta e coque, que têm uma componente poluente importante associada a metais monóxidos e dióxidos de carbono, dióxidos de enxofre e metais pesados, cuja redução é possível através da opção por combustíveis mais limpos como o GPL ou o gás natural, são as matérias primas o motivo de observação.

Os valores constantes do quadro 3.3 mostram que a emissão de flúor é um dos graves problemas que a indústria nacional de construção ainda não resolveu, situando-se o valor médio 50% acima do limite máximo admissível na Portaria 286/93 de 12 de Março (50 mg/Nm<sup>3</sup>) e o valor máximo medido ser superior em àquele limite constitui um factor agravante pelo facto do teor máximo de emissões permitido ser de, apenas, 5 mg/Nm<sup>3</sup> na maioria dos países comunitários, pelo que a tendência de uniformização dos enquadramentos legais na UE conduzirá a problemas acrescidos.

Quadro 3. 3 – Principais poluentes na chaminé de exaustão de fornos (Tijolos, abobadilha e telha) segundo Almeida et al., (1999).

(mg/Nm <sup>3</sup> )	O <sub>2</sub> (%)	Partículas (18%O <sub>2</sub> )	Flúor (8%O <sub>2</sub> )	SO <sub>2</sub> (18%O <sub>2</sub> )	NOx (8%O <sub>2</sub> )	Pb (8%O <sub>2</sub> )	Cd (18%O <sub>2</sub> )
Média	17,8	50,1	74,8	292	339	0,54	0,08
Máximo	20,0	189,9	316,7	1989	688	4,80	0,08
Mínimo	14,6	4,8	4,0	1	43	0	0,08
Limite*		150	50	1800	1500	5	0,2
%L.Sup.		3	47	3	0	0	0

Total de 36 fontes fixas amostradas

\* segundo a portaria 286/93

As matérias primas são as principais responsáveis pela emissão de flúor, por ser o halogénio mais frequente em sedimentos. Segundo Dehne (1987) aproximadamente 80 – 90% do flúor ocorre em moscovites e ilites dos sedimentos, sendo o restante atribuído às esmectites, caulinites e apatites.

Relativamente ao enxofre, está associado, principalmente, às fontes de energia e, também às matérias primas quando possuem conteúdos elevados neste elemento sob a forma de sulfatos ou sulfuretos, sendo os seus efeitos são observados, normalmente, através da formação de eflorescências nos produtos cerâmicos.

Os metais pesados, como o chumbo e o cádmio, estão associados às unidades cujo processo contempla a fase de vidragem.

O cloro também não será objecto de discussão neste ponto, pois a manifestação deste elemento na forma de cloretos é, principalmente, nas eflorescências, não obstante também se verificar a formação de ácido clorídrico durante o processo de cozedura que provoca a corrosão nalguns componentes dos fornos.

A figura 3.5 representa o comportamento do flúor durante o processo de cozedura. Constata-se que a libertação do flúor acontece no processo de cozedura a partir de temperaturas da ordem dos 500 °C a 800°C (Reymer e De Jong, 1993; Fabbri e Dondi, 1995; Gonzalez, *et al.*, 1998; Sedej, 1988; Pio *et al.*, 1995) e num amplo intervalo que é função do tipo de mineral e das condições de cozedura. Contudo a 900 °C, mais de metade do flúor existente, já terá sido libertado, sendo a 1100 °C mínimo o teor de flúor nos materiais.

A libertação do flúor é catalizada pela presença de vapor de água, que favorece a formação de ácido fluorídrico. No entanto, também se pode formar ácido fluorsilícico ou tetrafluoreto de silício e ser condicionada pela presença de cálcio, na forma de óxido ou carbonato, reagindo e formando  $\text{CaF}_2$  que é estável à temperatura ambiente. Se a temperatura de cozedura excede valores da ordem de 900 °C a reacção inverte-se, sobretudo na presença de água e forma-se novamente HF (Dehne, 1987; Reymer e De Jong, 1993; Fabbri e Dondi, 1995; Gonzalez *et al.*, 1998).

Outros mecanismos e procedimentos para obviar a emissão de flúor, exceptuando a utilização de matérias primas pobres neste elemento ou junção de aditivos inibidores, associam-se ao processo, quer acelerando os ciclos de cozedura e/ou reduzindo a temperatura máxima e a duração dos patamares, quer apetrechando as linhas com sistemas de filtros do ar proveniente da zona de cozedura (Kolkmeier, 1986; Reymer e De Jong, 1993; Colaci, 1998; Gonzalez *et al.*, 1998).

O problema relacionado com as emissões com fluoretos é o impacte ambiental negativo que ocasionam na flora, podendo entrar, posteriormente, nas cadeias alimentares

afectando o homem, principalmente corrosão de equipamentos, principalmente dos revestimentos refractários do forno por acção do ácido fluorídrico formado.

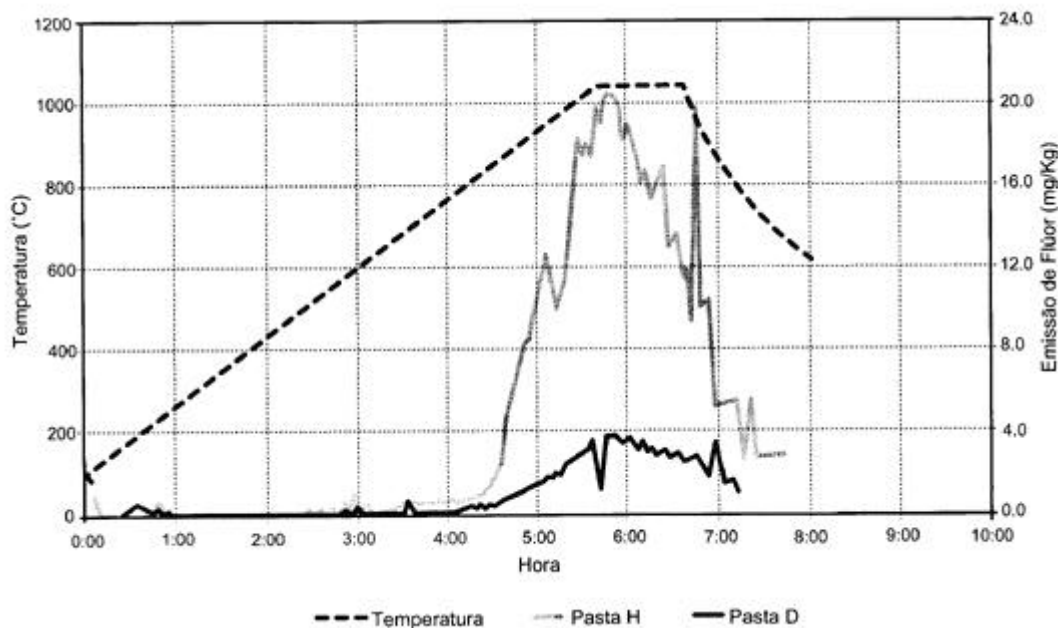


Figura 3. –  *Emissão de flúor durante a cozedura de duas pastas cerâmicas argilosas com diferentes teores, obtidas no CTCV.*

### 3.9. Reacções nos corpos cerâmicos após produção

principal variação registada consubstancia- *mente* irreversível da expansão por humidade, figura 3.6.

Este fenómeno acontece logo que, no arrefecimento, se observe o aumento da humidade relativa do ambiente onde a peça está inserida. A reactividade do material vítrea<sup>3</sup> cozidas que, uma vez fora do forno e em contacto com o meio ambiente, hidratam com facilidade, originando expansões que variam directamente com a maior humidade do meio *ambiente* (Bowman, 1993; Pavlovic e Totic, 1997).

A expansão por humidade parece, desta forma, estar associada à hidratação de compostos formados pela decomposição dos minerais argilosos durante a cozedura e *depois* to maior for a acção fundente dos minerais que constituem as pastas. Este fenómeno depende de vários factores, tais como a

<sup>3</sup> Entende-se fase amorfa como uma fase sem qualquer ordem estrutural em pequena e grande escala e como fase vítrea uma fase que, em grande escala, é idêntica e apresenta alguma ordem estrutural.

poros) e condições de cozedura (ciclo térmico, temperatura máxima e tempo de permanência à temperatura máxima).

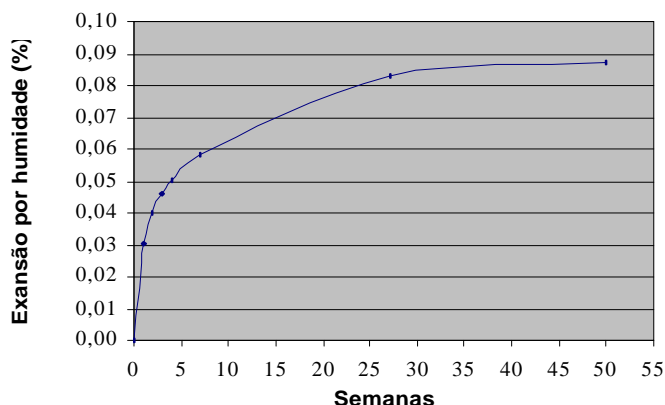


Figura 3.6 – Curva de expansão por humidade de um corpo cerâmico (muito expansível) em Vaughan e Dinsdale, (1962).

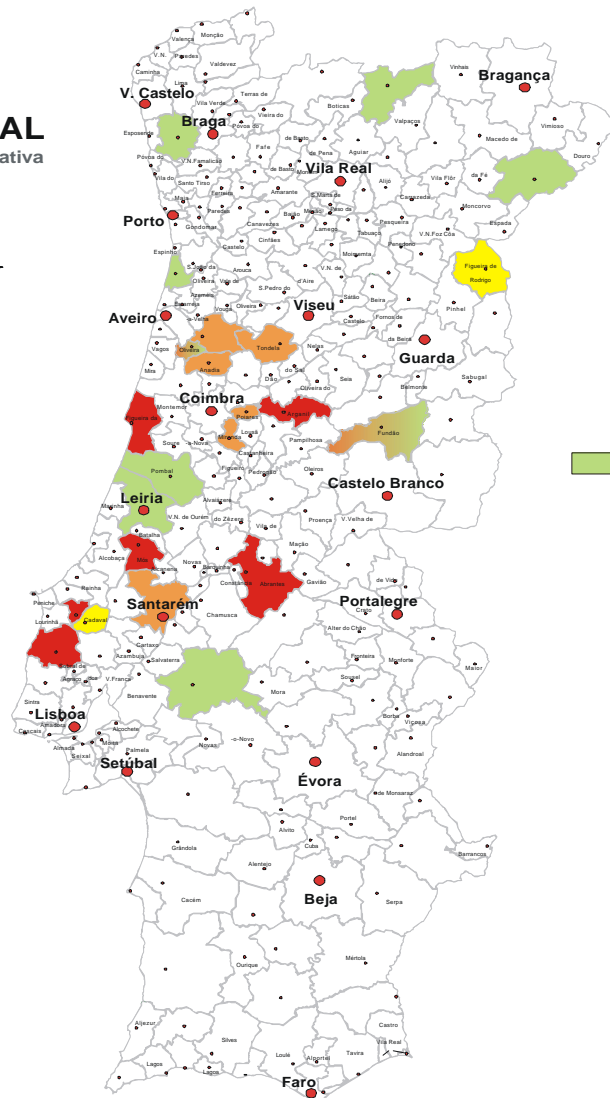
A expansão por humidade mantém-se ao longo do tempo, sendo a expansão máxima é atingida ao fim de cerca de dois anos, embora na dependência da composição dos materiais. No entanto, a variação mais importante regista-se nas primeiras horas (dias) após a cozedura. Segundo Lopez (1985) o valor da expansão é máximo para os produtos calcinados a temperaturas da ordem de 900° C a 950° C e Vasic (1996), regista o máximo para temperaturas entre os 950° C e os 1000° C.

No âmbito das matérias primas, as hipóteses colocadas como os principais factores responsáveis pelo efeito da expansão por humidade são a presença de caulinite (Lopez, 1985; Lopez *et al.*, 1997) e ilite/moscovite (Crook *et al.*, 1984). No domínio da composição química, (Young e Brownell, 1959) sugerem que a razão  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  é proporcional ao aumento da expansão por humidade enquanto a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  é inversamente proporcional, enquanto Coole (1975), independentemente da mineralogia da pasta, infere que quanto maior for a razão  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$  menor será a probabilidade de ocorrência deste fenómeno.

Outros factores podem contribuir, directa ou indirectamente, para a expansão por humidade durante a exposição aos agentes naturais. A hidratação das novas fases formadas, ocasionando microfissuras resultantes de tensões térmicas residuais geradas e lentamente aliviadas após cozedura, associada a de outros factores tais como tensões externas actuantes sobre as peças, cristalização de sais nos poros do corpo cerâmico e variações térmicas acentuadas proporcionadoras de expansão e contracção diferenciais dos vários constituintes do material deverão ser considerados (Boucher, 1987; Bowman, 1993, 1996; Jedamzik, 1993a, 1993b).



**PORTUGAL**  
Carta Administrativa



- Conforme (médio, máximo, potencial)
- Conforme condicionado (potencial)
- Não conforme
- Em acompanhamento

*Figura 3.7 – Panorama da incidência da expansão por humidade em Portugal. Levantamento efectuado no CTCV.*

Em Portugal, especialmente no sub-sector produtor de abobadilha este problema é de grande importância, pois em 60% das empresas o valor médio da expansão por humidade, medida nos seus produtos, situa-se acima do valor médio limite da norma em uso (0,55 mm/m). O panorama actual, em termos geográficos, consta na figura 3.7. Da dispersão verificada constata-se que este fenómeno é, especialmente importante, nas zonas afins das argilas estudadas neste trabalho. Torna-se assim, pertinente, mesmo só recorrendo a estimativas de ordem química e composicional, avaliar a apetência, em termo relativos, de cada argila a este fenómeno



### ***3.9.1. Defeitos dos corpos cerâmicos observados ou adquiridos após a produção***

Um dos principais defeitos que sucedem após aplicação em obra, quando não são tomadas as devidas precauções, resulta na deformação das superfícies constituídas por produtos cerâmicos, em consequência da expansão por humidade registada pelos materiais. Quando as juntas e as massas utilizadas não são adequadas o efeito da expansão por humidade provoca tensões elevadas entre os materiais rígidos podendo resultar rupturas ou empolamento das áreas onde se inserem as peças.

A forma de evitar este efeito é optar por matérias primas com baixa aptidão para o fenómeno referido ou adicionar componentes que minimizem o efeito. A adição quantitativamente adequada e controlada de calcário ou dolomite (carbonatos de metais alcalino-terrosos) às pastas cerâmicas permite a reacção destes componentes com as fases amorfas produzidas após a perda de água (desidroxilação) dos filossilicatos, formando fases estáveis quando em contacto com a humidade (o teor de alcalino-terrosos não deve ser, percentualmente, superior à dos óxidos alcalinos, pois se a condição não se verificar a adição acaba por favorecer a expansão). Também o recurso a outras matérias primas que, quimicamente segundo as relações citadas, contrariem este fenómeno, é um procedimento a ter em atenção, assim como o controlo dos ciclos de cozedura, minimizando o tempo e a quantidade de fase amorfa formada. Os cuidados a observar na aplicação em obra devem contemplar um aumento da largura das juntas e a utilização de argamassas apropriadas, sendo também conveniente o mergulho prévio das peças cerâmicas em água durante algumas horas, para que a hidratação e a variação dimensional mais importante se processe.

Além das eflorescências motivadas pelos sais contidos nas pastas nas pastas argilosas, que podem precipitar durante a fase de secagem ou após cozedura, outras eflorescências podem também ter origem nos combustíveis, no próprio processo de produção, nos ligantes usados aquando da colocação em obra ou na circulação de fluidos provenientes de outros contextos. Muitos outros defeitos podem ocorrer, resultantes de contaminações, tipologia e selecção das matérias primas e, também, das várias fases de processo, que originam quebras, diminuição do valor acrescentado por deformações pirolásticas, defeitos de colorações, descasque por eclosões calcárias e outros, que provocam alterações nas propriedades e dimensões a que os materiais cozidos devem obedecer, parâmetros normalmente normalizados.

<b>4. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO E LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....</b>	<b>69</b>
4.1. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	69
4.1.1. <i>O soco ante-Mesozóico</i> .....	69
4.1.2. <i>A cobertura sedimentar meso-cenozóica</i> .....	72
4.1.3. <i>A tectónica</i> .....	72
4.2. O MESOZÓICO DA REGIÃO ENTRE FEBRES E AVEIRO (BACIA LUSITÂNICA) .....	73
4.2.1. <i>Morfologia e enquadramento geológico</i> .....	73
4.2.2. <i>Unidades litoestratigráficas da região</i> .....	74
4.2.3. <i>Características das “Argilas de Aveiro”</i> .....	76
4.2.4. <i>Localização da amostragem no contexto das “Argilas de Aveiro”</i> .....	78
4.3. O TERCIÁRIO DA REGIÃO ENTRE TOMAR E CARREGADO - BACIA TERCIÁRIA DO BAIXO TEJO.....	79
4.3.1. <i>Morfologia e enquadramento geológico</i> .....	79
4.3.2. <i>Unidades litoestratigráficas</i> .....	82
4.3.3. <i>Características das “Argilas de Tomar”</i> .....	84
4.3.4. <i>Localização da amostragem no contexto das “Argilas de Tomar”</i> .....	86

## **4. Enquadramento geológico e locais de amostragem**

### **4.1. Enquadramento Geológico**

A unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” enquadra-se no sector N da Bacia Lusitânica enquanto a unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”, inclui-se no sector NW da Bacia Terciária do Baixo Tejo (BTBT).

Os sedimentos que preenchem as bacias referidas tiveram forte influência do desmantelamento do soco antigo que constitui o Maciço Hespérico, bem como da retoma de depósitos anteriores.

#### **4.1.1. O soco ante-Mesozóico**

O soco ante-Mesozóico, substrato das áreas estudadas, enquadra-se essencialmente na Zona Geotectónica de Ossa Morena<sup>1</sup>, separada a oriente pela faixa blastomilonítica da Zona Geotectónica Centro Ibérica, figura 4.1.

Evidências da zona de Ossa Morena podem ser observadas quer em pequenos afloramentos de xistos negros Paleozóicos ocorrentes ao longo daquela faixa quer pelas intrusões graníticas do arquipélago das Berlengas, que materializam a continuação do soco para ocidente. Outras constatações da sua continuidade foram obtidas a partir da análise e interpretação dos materiais de sondagens (Teixeira e Zbyszewski, 1976).

##### **4.1.1.1. A Zona Centro Ibérica**

A unidade mais antiga da Zona Centro Ibérica (ZCI) é o Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), representado essencialmente pelo Grupo das Beiras de idade provável Pré-Câmbrico superior a Câmbrico (Pereira, 1987; Sousa e Sequeira, 1993).

O Complexo Xisto-Grauváquico é constituído, predominantemente, por xistos argilosos e metagrauvaques espessos cortados por frequentes vénulas e filonetes de quartzo branco, formando uma sequência de tipo flyschóide afectada por metamorfismo de baixa pressão e temperatura (fácies dos xistos verdes, zona das clorites) à qual se sobrepõe, em discordância angular, camadas quartzíticas do Arenigiano (Ordovícico), que se desenvolve com orientação NNW-SSE e inclinação predominante 60-80° NE. Na bordadura das intrusões graníticas desenvolvem-se auréolas de metamorfismo de contacto, materializadas pela ocorrência de xistos mosqueados e corneanas (Ribeiro *et al.*, 1979; Sequeira *et al.*, 1997).

Os granitóides que afloram na ZCI são divididos em ante-hercínicos e hercínicos, predominando os primeiros em afloramentos constituindo pequenas manchas, enquanto os hercínicos se distribuem por extensos afloramentos de granitos das séries alcalina e calco-alcalina (Teixeira e Gonçalves, 1980; Pereira, 1987).

---

<sup>1</sup> As Zonas Geotectónicas citadas foram definidas por Lotze (1945)

Ocorrem com frequência filões de rochas hipabissais de carácter básico, que se desenvolvem segundo a orientação da tectónica regional, em especial na direcção N75°-80°W.

Na zona do Buçaco, em estrutura sinclinal, existem rochas aflorantes predominantemente xistentas e conglomeráticas, do Carbónico final (Teixeira e Gonçalves, 1980).

#### **4.1.1.2. A Zona de Ossa Morena**

As formações mais antigas que ocorrem na ZOM são atribuídas ao Pré-Câmbrico, materializadas no denominado Complexo Cristalofílico.

Este complexo é constituído por xistos argilosos e xistos luzentes, com algumas intercalações de bancadas de metagrauvaques e xistos negros com deformação intensa e fracturação e frequentes vénulas e filões de quartzo leitoso.

Na zona de contacto da ZOM com a ZCI os terrenos Pré-Câmbricos são formados essencialmente por filitos, cherte e calcários dolomíticos, gneisses e micaxistos, que se apresentam muito deformados e metamorfizados quer por intrusões rochosas de diferente carácter lítico (granitóides, anfibolitos, pórfiros, etc.) quer por tectonismo de contacto (Ribeiro *et al.*, 1979; Conde, 1984).

As formações paleozóicas encontram-se igualmente deformadas, sendo constituídas por litologias diferenciadas. Segundo Gonçalves (1969), nas formações Câmbricas do vale do Tejo ocorrentes na proximidade de Abrantes, observam-se fácies carbonatadas, sem fósseis e com alguns níveis arcósicos, pouco espessos, discordantes sobre a “Série Negra”.

As formações ordovícicas aflorantes são igualmente de litologia variada, dominando as fácies pelíticas de água mais profunda sobre os quartzitos armoricanos que aparecem a muro deste conjunto. Na sua base predominam os sedimentos grosseiros (conglomerados e arenitos arcósicos) provenientes da destruição de grauvaques, quartzitos, granitos e quartzo filoneano, evidenciando uma tendência transgressiva (Ribeiro *et al.*, 1979; Teixeira, 1981).

Do Silúrico e Devónico as unidades litológicas são essencialmente xistentas, não estando o Carbónico representado nesta zona.

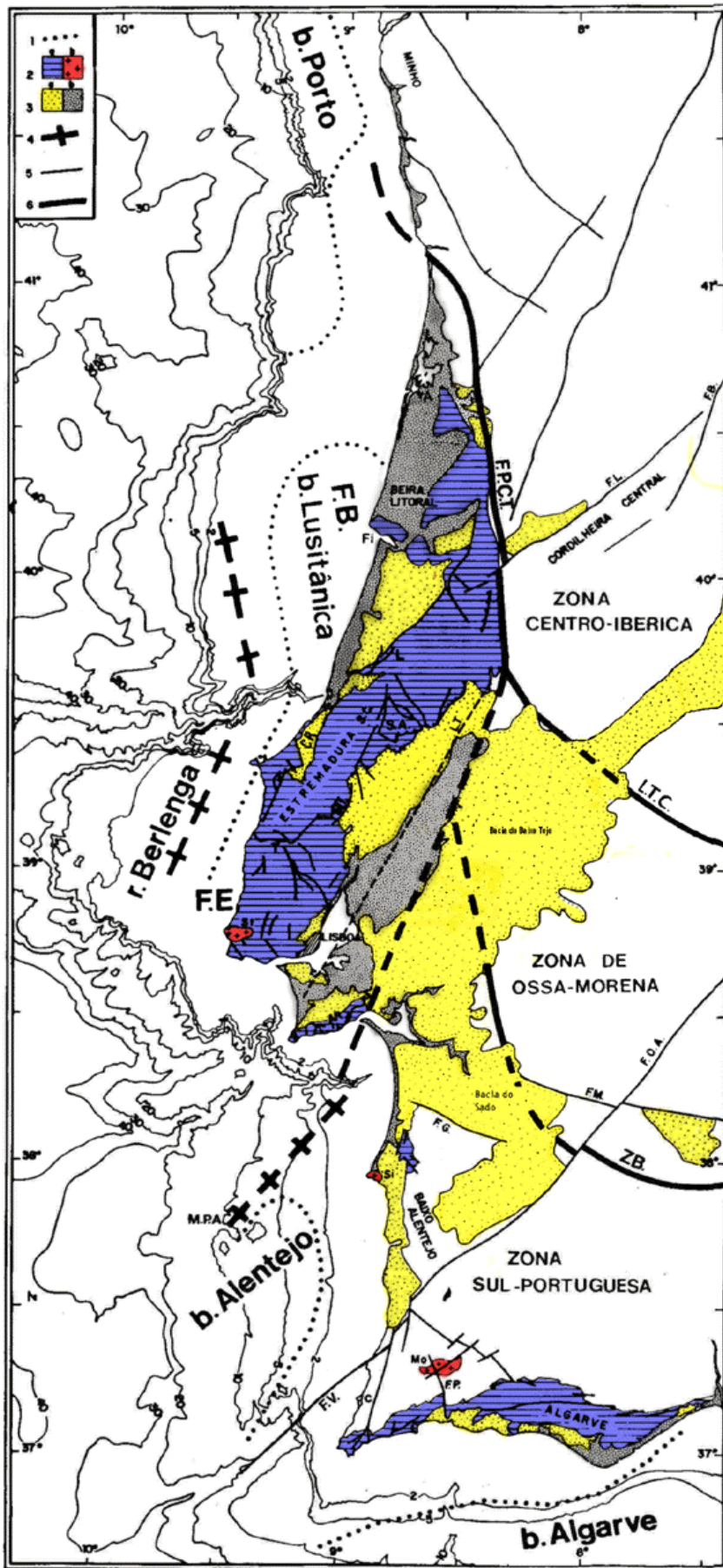


Figura 4.1 – Carta estrutural do bordo W de Portugal (Mougenot 1989, p. 31, modificada).

Legenda: 1 – limite de depósitos com espessura superior a 3 Km; 2- a) Mesozóico, b) Maciços sub-vulcânicos de idade cretácica terminal, de Sintra, Sines e Monchique; 3 – a) Neogénico, b) Aluviões quaternárias; 4 – limite da bacia mesozóica - posição do soco; 5 – Fracturação principal tardihercínica; 6 – Faixa blastomilonítica; F.P.C.T. Falha Porto – Coimbra – Tomar; F.T.C. Falha Tomar – Cordova; Z.B. Delimitação correspondente à Zona de Beja; F.B. Fossa da Beira Litoral; F.E. Fossa da Estremadura; M.P.A. Montanhas do Príncipe de Aviz; c) Bacia de Carrapateira; F.B. Falha de Bragança; F.G. Falha de Grândula; F.M. Falha de Moura; F.L. Falha da Lousã; F.V. Falha de São Vicente; F.O.A. Falha de Odemira-Ávila; F.P. Falha de Portimão; L.T. Lineamento do Tejo; St. Sintra; Si Sines; A Aveiro; CR Caldas da Rainha; Fi Fig. da Foz; L Leiria; Mt Montejunto; SA Serra de Aire; SC Serra dos Candeeiros.

#### **4.1.2. A cobertura sedimentar meso-cenozóica**

Em sobreposição ao soco, através de discordância angular, ocorre a primeira formação sedimentar da Bacia Lusitânica. Esta formação, datada do Triásico Superior ao Hetangiano, foi denominada por Choffat (1887) por “Grés de Silves”, sendo o seu estudo pormenorizado retomado por Palain (1976) e Soares, *et al.* (1985); sendo constituída por depósitos continentais conglomeráticos, areníticos e lutitos.

As formações que se sobrepõem ao “Grés de Silves” integram, segundo Reis (1983), um conjunto inferior de espessas séries de calcários, margas e dolomias Jurássicas (Lias, Dogger e parte do Malm), que terminam superiormente por um complexo gresoso continental do Quimeridgiano-Titoniano. Superiormente desenvolve-se um outro conjunto que assenta discordantemente sobre o antecedente, atribuído ao intervalo temporal compreendido entre o Aptiano-Albiano e o Campaniano Inferior, constituído por sedimentos essencialmente terrígenos, com episódios carbonatados no Cenomaniano-Turoniano Inferior (Soares, 1967; Rocha, 1993; Cunha e Reis, 1995).

O Campaniano Superior – Maastrichtiano da região de Aveiro está representado pela unidade litoestratigráfica “*Argilas de Aveiro*”, que constitui um dos objectos deste estudo na perspectiva de caracterização, avaliação da sua variabilidade vertical e lateral e caracterização de propriedades cerâmicas. O seu enquadramento, geológico-estratigráfico e sedimentológico, é exposto no ponto 4.2..

Os depósitos aflorantes do Terciário possuem um carácter essencialmente detrítico e/ou pelítico, salientando-se, entre as formações Placencianas, as “*Argilas do Barracão*” e a “*Formação de Aguada*”, pela tipologia das argilas que encerram, em virtude das argilas constituírem matérias primas plásticas e refractárias utilizadas nos segmentos mais nobres da indústria cerâmica.

Com objectivos similares procedeu-se igualmente à caracterização da unidade litoestratigráfica “*Argilas de Tomar*”, pertencente ao registo sedimentar da “*Bacia Terciária do Baixo Tejo*”, cuja abordagem é realizada no ponto 4.3..

#### **4.1.3. A tectónica**

A fracturação regional dominante, interpretada como essencialmente tardi-hercínica, evidencia três famílias de orientações preferenciais: NNE-SSW; ENE-WSW; NW-SE, correspondentes à orientação das falhas secundárias limitadas pelos acidentes maiores. O rejogo tectónico que condicionou ou deformou as unidades litoestratigráficas estudadas é referido no enquadramento geológico local.

A morfologia actual da área actualmente emersa é, fundamentalmente, consequência da inversão tectónica da margem ocidental portuguesa a partir de meados do Tortoniano até à actualidade, resultante da tectónica intensamente compressiva

(compressão bética) com efeitos evidentes no soerguimento de relevos importantes e formação de depósitos de sopé (Cunha, 1992; Sequeira *et al.* 1997).

## **4.2. O Mesozóico da região entre Febres e Aveiro (Bacia Lusitânica)**

### **4.2.1. Morfologia e enquadramento geológico**

A região de Aveiro, figura 4.2, tem uma morfologia essencialmente plana, de cobertura arenosa resultante da acção eólica, marinha ou fluvial, associada também ao desenvolvimento do sistema lagunar ocorrente na parte terminal da bacia do rio Vouga, imprópriamente designado por “ria de Aveiro”.

A região em apreço é cortada por uma densa rede de estradas e caminhos, que servem povoações dispersas pela região e onde as populações usam, com intensidade, o solo no sistema agrícola de minifúndio, não favorecendo a existência de zonas extensas não ocupadas. Não obstante, os afloramentos da unidade em estudo estão razoavelmente libertos da pressão agrícola e urbana, devido à especificidade em termos de propriedades relevantes (plasticidade e impermeabilidade) dos terrenos. A excepção observa-se a norte, como resultado do forte crescimento imobiliário das cidades de Aveiro e Ilhavo que, inclusivamente, levaram ao encerramento da maioria das unidades industriais existentes nestas zonas.

A paisagem da região é condicionada por alguns acidentes estruturais, salientando-se, a Este a faixa blastomilonítica e a Sul o anticlinal Mogofores – Febres – Tocha. A região encontra-se ligeiramente deformada e bastante fracturada. Barbosa (1981) sugere a existência de duas estruturas em abobada, fracturadas e separadas pelo alinhamento estrutural Palhaça – Mamarrosa – Febres. Na zona oeste, onde a unidade aflora, é identificado um basculamento para NW, desenvolvendo-se uma série de estruturas dobradas em sinclinal e anticlinal afectadas por falhamentos diversos.

A fracturação nesta zona orienta-se segundo dois sistemas ortogonais, provavelmente falhas tardi-hercínicas rejogadas, que provocam uma compartimentação em blocos. Esta compartimentação pode apresentar rejeitos significativos, métricos a decamétricos, como foi admitido por Barbosa (1981) para a provável falha Febres – Campanas e em Lauverjat (1982) para a eventual existência de falhamento com orientação N a NNE, passando a Oeste de Ilhavo e Murtosa.

A rede de drenagem que põe a descoberto as unidades mais antigas por recorte dos depósitos mais recentes de praias antigas, dunas e areias eólicas, parece ser concordante com a fracturação, com escoamento para a laguna de Aveiro.

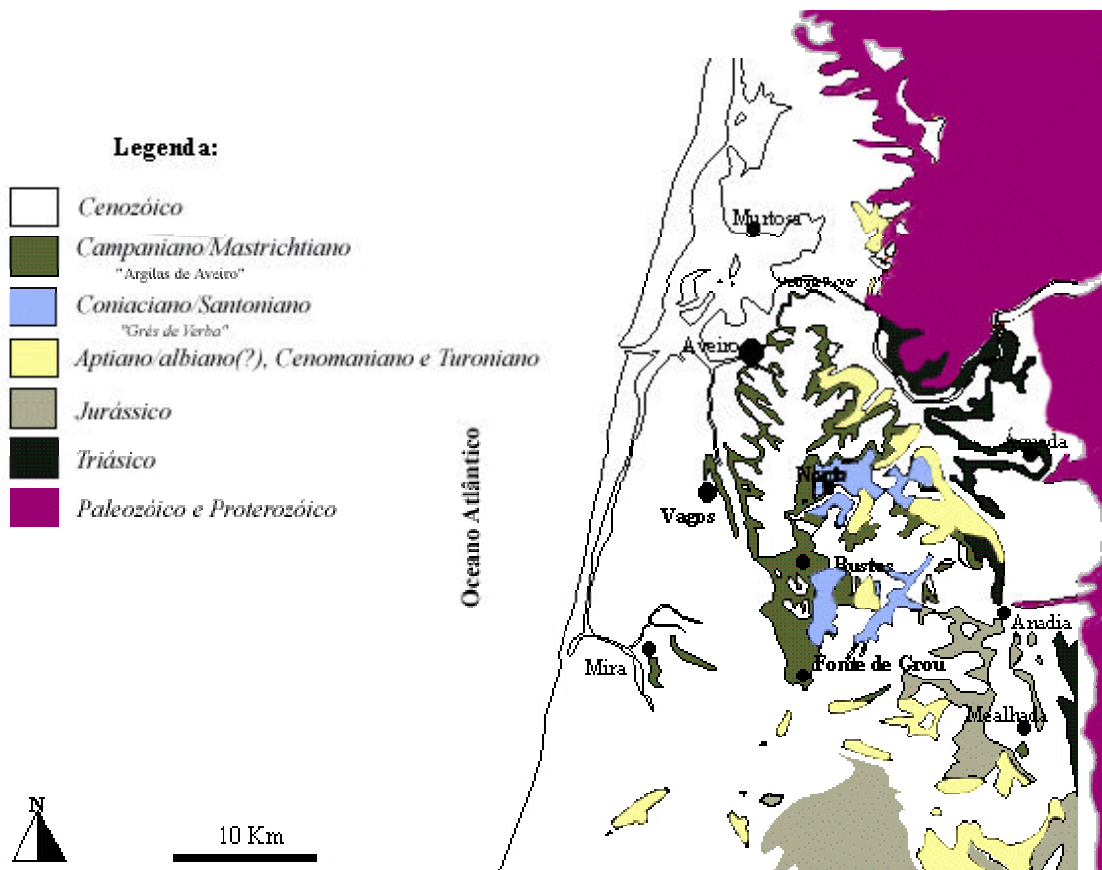


Figura 4.2 - Carta geológica de enquadramento da região de Aveiro

#### 4.2.2. Unidades litoestratigráficas da região

As formações sedimentares mais antigas ocorrentes entre Aveiro e Febras que recobrem o soco antigo iniciam-se, segundo Teixeira e Zbyszewski (1976), com o “Grés de Eirol” (grés argilo-margoso vermelho) do Triásico superior, que corresponde ao “Grés de Silves” caracterizado por Paul Choffat em 1887<sup>2</sup>

Sobreposta a esta formação, através de passagem gradual, constata-se a existência de margas gresosas do Hetangiano posicionadas em Oliveira do Bairro a leste do acidente estrutural Palhaça-Mamarrosa-Febras. São consideradas equivalentes das “Margas de Dagorda” (Rocha e Gomes, 1991b, 1992b e 1992d) e foram também identificadas em sondagens profundas realizadas na zona de Aveiro – Mamodeiro (Rocha, 1993).

Sobre estas unidades observam-se calcários dolomíticos, margas e calcários margosos, margas gresosas e grés margosos, sucessão considerada por Rocha e Gomes (1992d) como equivalente às “Camadas de Coimbra, s.s.” (Sinemuriano-Lotaringiano Inferior), “Camadas de São Miguel” (Lotaringiano Superior – Carixiano Inferior) e “Margas de Eiras” (Carixiano – Domeriano).

O Cretácico e os depósitos atribuídos ao Paleogénico, Neogénico, Pliocénico e Quaternário são os que apresentam maior expressão na área do estudo realizado.

<sup>2</sup> Choffat, P. (1887)



As considerações relativas à individualização e correlação das diversas unidades litoestratigráficas, efectuadas por autores diferentes que se debruçaram sobre esta área geográfica, encontram-se sintetizadas no quadro 4.1.

Quadro 4. 1 – Síntese das unidades litoestratigráficas da região de Aveiro.

Mamarrosa - Aveiro Choffat, 1900 mod. Carrington da Costa, 1937	Rio Mondego (margem direita) mod. Ferreira Soares, 1966	Aveiro (16-A) Teixeira e Zhyweski, 1976	Vagos (16-C) Barbosa, 1981	Aveiro Rocha, 1993	Idade
	Terraços Depósitos de praia	Terraços Depósitos de praia	Terraços Depósitos de praia	Dunas, areias eólicas, de praia e aluviões	Quaternário (Holocénico)
	Areias de Arazede	Depósitos de Santa Luzia	Formação de Aguada	Dep. praias antigas e terraços fluviais	Unidade III Plio-Pleistoceno
e) Camadas salobras de Aveiro					Unidade II Neogénico (?)
d) Camadas com Mytillus	I - Assentadas	Grés e Argilas de Pampilhosa do Botão	Arenitos e Argilas de Aveiro	Argilas de Aveiro	Unidade I Paleogénico (?)
c) Grés de Vale	Fluvio-		Argilas de Vagos		Maestrichtiano
Marinho de Mira			Congl de Mira		Campaniano
b) Margas verdes/vermelhas com corpos cilíndricos e Pyrgulifera	Marinhas				Santoniano
a) Margas e calcários com Cypris			Grés de Picouto		
d) Banco com Hemitissotia			Grés de Siadouro	Grés de Verba	Coniaciano
c) Grés esverdeado, com pontos vermelhos	II - Grés do Ceadouro	Arenitos do Mamodeiro	Grés de Verba	Grés de Oiã	Turoniano
b) Grés róseo e argila com seixos	Grés e Areias		Grés de Oiã	Grés de Oiã	
a) Areias micáceas	de Oiã	Grés Micáceo fino/mto. fino	Grés do Furadouro	Grés Micáceo	
	Calcários de Mamarrosa	Formação Carbonatada	Calcários e Argilas de Carrajão	Calcários de Mamarrosa	Cenomaniano
	Grés "Belasiano" sem fósseis marinhos	Grés de Canedo	Arenitos de Requeixo	Formação Carbonatada	
		Grés Grosseiros Inferiores		Grés da Palhaça	Albiano Aptiano (?)

A sequência pós Liásico é iniciada, por assentamento discordante sobre os calcários e margas liásicos, pelo “Grés da Palhaça” atribuído ao Aptiano/Albiano – Cenomaniano inferior. Segundo Barbosa (1981) e Rocha (1989, 1993), o “Grés da Palhaça” é correspondente ao “Grés grosseiro inferior” de Soares (1967) e Soares *et al.* (1982), constatando-se, assim, uma importante lacuna estratigráfica desde o Toarciano até ao Aptiano inicial (?).

Sobrepoõe-se-lhes a “Formação Carbonatada” de idade Cenomaniano - Turoniano inferior(?). Sem discordância sedimentar sucede o “Grés micáceo fino a muito fino” Soares (*op.cit*) do Turoniano inferior.

O “Grés de Oiã”, atribuído ao Turoniano Superior/ Coniaciano e o “Grés de Verba”, considerado Coniaciano/Santoniano, são equivalentes do “Grés Grosseiro Superior” definido por Soares (1967), assentando em concordância sobre a unidade anterior.

Sobreposto, por discordância, sucedem os Grés de Verba (Barbosa, 1981) e as “Argilas de Aveiro” representam o topo da série cretácica (Campaniano Superior a Maestrichtiano) (Choffat, 1900; Carrington da Costa, 1937; Antunes, 1964; Teixeira, 1976; Antunes e Pais, 1978; Soares *et al.*, 1982; Lauverjat, 1982), sendo constituídas por argilitos e argilitos siltosos, de cores esverdeadas e avermelhadas, ocorrendo por vezes

com tonalidades mais escuras, azuladas e acinzentadas, com intercalações de margas e calcários margosos dolomíticos.

A ocorrência de depósitos do Paleogénico e Neogénico foi admitida recentemente Rocha e Gomes (1991b; 1992 a, b) e Rocha, (1993), que os subdividiram em quatro unidades referenciadas no quadro 4.1, com as seguintes características litológicas: a “Unidade I” formada por calcários margosos e margas, de tendência mais gresosa e grosseira para o topo (deposição em ambiente lagunar, em clima quente e seco); a “Unidade II” de areias finas argilosas, depositadas em ambiente litoral pouco profundo; a “Unidade III” engloba areias finas argilosas, micáceas, com conchas e cujo ambiente de deposição é idêntico ao da unidade anterior, sendo contudo a influência marinha mais pronunciada; a “Unidade IV” é constituída por areias finas e lodos, com conchas resultantes de condições de drenagem deficientes num sistema que evolui de “ilha-barreira” para “planície de marés”.

Correspondente ao Plistocénico foram cartografados e estudados níveis de praias e depósitos de terraço (Teixeira e Zbyszewski, 1976; Rocha, 1993). As “Areias de Esgueira”, estudadas por Choffat (1900) e recentemente por Rocha e Gomes (1996), também atribuídas ao Plistocénico, correspondem a vários níveis de praias antigas e a terraços fluviais.

Os depósitos holocénicos são constituídos por sedimentos eólicos, formando frequentemente dunas, por sedimentos de praia e depósitos extensos aluvionares.

O conjunto sedimentar posterior às “Argilas de Aveiro” apresenta espessura variada, resultante de movimentações tectónicas, possuindo para Norte uma espessura aproximada de 30 metros (Gafanha da Encarnação, Murtosa, Forte da Barra). Para Sul é bastante mais reduzida (inferior a 10 metros), ficando frequentemente a descoberto nas linhas de água (Rocha, 1993).

#### **4.2.3. Características das “Argilas de Aveiro”**

As “Argilas de Aveiro” estão cartografadas na Carta Geológica de Portugal, escala 1:50 000, folhas 16-A (Vagos) e 16-C Aveiro, editadas pelos Serviços Geológicos de Portugal e elaboradas respectivamente por Teixeira e Zbyszewski (1976) e Barbosa (1981), que designaram, informalmente, esta unidade, por “Arenitos e Argilas de Aveiro” (Teixeira e Zbyszewski, *op. cit.*) e “Argilas de Vagos” (Barbosa, *op. cit.*).

Aflora numa área que abrange os concelhos de Aveiro, Ílhavo, Vagos, Oliveira do Bairro e Mira, observando-se o afloramento mais a Norte em Murtosa, a sul em Mira, a Este numa linha que passa por Cacia, Nariz, Oliveira do Bairro e Febres e a oeste pela costa litoral. A área aflorante ocupa uma extensão de cerca de 20 km, com desenvolvimento N/S e cerca de 5 km de largura média.

A unidade em apreço tem uma expressão aflorante relativamente reduzida, alinhando-se aparentemente segundo um eixo NNW-SSE, com inclinação para NW. No extremo E, em Oliveira do Bairro, observam-se camadas com atitude N60°E, 8° W e na zona de Bustos com atitude N50E, 3°NW. Rocha (1993). As zonas de maior espessura estão cobertas por sedimentos de praias antigas, com dunas e areias de origem eólica e de terraço. A subsidência da plataforma continental, resultante da fracturação de blocos referida por Boillot *et al.* (1979) e Mougenot (1989), terá equivalência nesta área com o afundamento para oeste. De nordeste para sudoeste a unidade aumenta de espessura tendo-se registado, em sondagens localizadas próximo da linha de costa, uma espessura aproximada de 150 metros (Barbosa, 1985; Rocha, *op.cit.*).

Nas “Argilas de Aveiro” foram diferenciadas quatro associações de fácies, pertencentes a um complexo de planície mareal (Reis, 1983; Bernardes, 1986; Bernardes e Corrochano, 1987; Rocha, 1993) dominado por marés e protegido do mar aberto por uma ilha barreira que se deveria estender até à linha estrutural do anticlinal Mogofores-Febres-Tocha e separava o domínio continental do de transição, continental/marinho, figura 4.3. A formação da unidade “Argilas de Aveiro” resultaria, então, da deposição de sedimentos numa área aplanada e encharcada, de águas doces e salobras, com baixa profundidade, salinidade e fraca energia, com formação de uma rede complexa de canais em ambiente quente e pluvioso, com episódios contrastantes (clima subtropical).

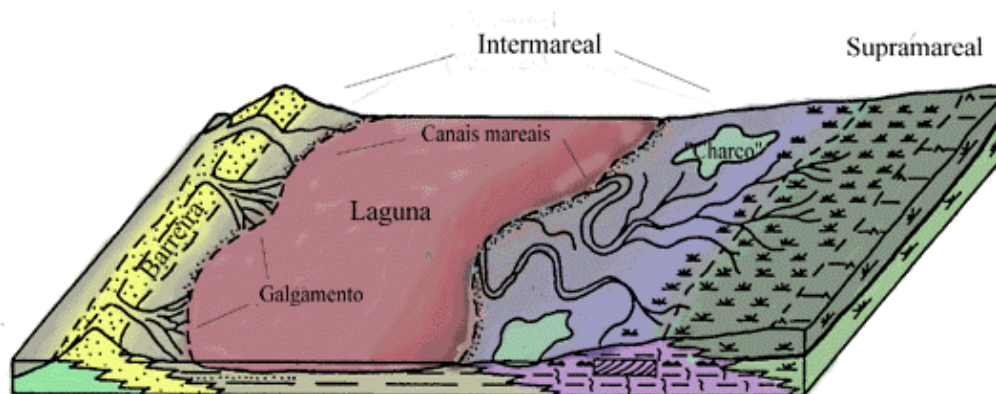


Figura 4.3 - Modelo sedimentar proposto para a formação das “Argilas de Aveiro” (Bernardes e Corrochano, 1987).

Esta unidade é também referida como correlativa e equivalente distal da unidade “Areias e Argilas de Taveiro”, com terrígenos provenientes da elevação do bloco sul da falha Nazaré-Lousã e por marcado diapirismo (Reis, 1983; Bernardes, 1986; Bernardes e Corrochano, 1987; Cunha e Reis, 1995). Assim, estes sedimentos ter-se-iam estendido em forma de planície fluvial de fraca energia para NW, sendo então as “Argilas de Aveiro” o sector distal (Reis *et al.*, 1992; Cunha e Reis, 1995). Contudo, nas zonas mais próximas do Maciço Hespérico, as “Argilas de Aveiro” revelam características de alimentação de

leste (Aveiro, Nariz e Vagos), com sedimentos mais grosseiros e conteúdos em caulinite e ilite mais elevados, certamente por influência da proximidade deste bordo ou de alterações (climáticas e físico/químicas) das rochas das áreas-fonte.

A diversidade de ambientes de formação deste complexo reflecte-se nas propriedades mineralógicas, químicas e tecnológicas das argilas, que são exploradas como matérias primas cerâmicas nesta unidade.

Litologicamente são caracterizadas por uma sucessão de argilas vermelhas e cinzentas mais ou menos esverdeadas, por vezes arenosas, variegadas em tons castanhos, alternantes com margas acinzentadas e com intercalações de calcários margosos, geralmente dolomíticos. As argilas apresentam-se em estratos de espessura decimétrica a métrica, em estrutura sedimentar horizontal ou, localmente, levemente basculada por acidentes tectónicos.

A fracção argilosa, predominante, das “Argilas de Aveiro” é constituída pela associação ilite-esmectite. A ilite, de baixa cristalinidade (Rocha,1993), é o mineral argiloso mais abundante, embora a esmectite, em regra cálcica (Rocha, *op. cit.*), seja por vezes dominante, principalmente para o topo da unidade, chegando a valores relativos na fracção argilosa na ordem de 70% (zona de Bustos, Coroado *et al.* 1998). Estes minerais são acompanhados por caulinite e, como minerais acessórios, interestratificados irregulares de ilite-vermiculite e ilite-esmectite.

Nestas argilas também se observam quartzo, feldspatos e dolomite como minerais mais característicos, e calcite (principalmente nos níveis mais carbonatados). Como minerais acessórios, segundo Rocha (1993), ocorrem opala c/ct, zeólitos (clinoptilolite/heulandite e por vezes analcite), gesso, anidrite e outros sulfatos (do grupo das alunites, em que a mais comum é a jarosite ocorrendo por vezes alunite) e, em certos níveis, pirite.

O mesmo autor também faz a caracterização química da unidade referindo que, relativamente às unidades enquadrantes, os teores de:  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $FeO$  são elevados e o teor de  $Al_2O_3$  é baixo.

#### **4.2.4. Localização da amostragem no contexto das “Argilas de Aveiro”**

A localização da amostragem incidiu, principalmente, nos barreiros de Vagos, Nariz e Bustos e num talude com boa exposição em Fonte de Grou (Febres), figura 4.2, por serem os actuais ou potenciais fornecedores de matérias primas, não obstante serem conhecidas zonas abandonadas de forte extracção, nomeadamente em Aveiro e Ilhavo que, devido à pressão urbana, condicionou a actividade extractiva e obrigou, mesmo, ao encerramento de unidades, quer por motivos ambientais (paisagem, poeiras, etc) quer devido à valorização do solo para investimentos associados a edificação imobiliária.

Apesar destes constrangimentos também se procedeu à recolha e caracterização química, mineral e granulométrica das argilas de um barreiro abandonado em Aveiro.

### **4.3. O Terciário da região entre Tomar e Carregado - Bacia Terciária do Baixo Tejo**

#### **4.3.1. Morfologia e enquadramento geológico**

A região posicionada na margem direita do baixo Tejo, figura 4.4, constitui um domínio que se distingue quer do da margem esquerda quer do situado a norte do troço W-E do Tejo até aos relevos quartzíticos do sinclinal ordovícico de Amêndoa - Mação (Barbosa, 1995). É caracterizado por uma superfície planáltica sobre os Calcários de Almoester e nos quais foi escavada e encaixada a rede de drenagem, com escorrência para SE em direcção ao rio Tejo, proveniente principalmente de exurgências do MCE. A delimitar a zona central carbonatada afloram terrenos argilosos pertencentes à unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

A margem direita é constituída por uma cobertura siliciclástica que representa a Aloformação de Almeirim, na qual o entalhe da rede de drenagem põe a descoberto os sedimentos argilosos da formação “Argilas de Tomar” subjacentes.

No domínio norte ocorrem retalhos da superfície de acumulação da Aloformação de Almeirim, por vezes truncados pelas elevações quartzíticas ou depósitos grosseiros a muito grosseiros, constituídos essencialmente por fragmentos muito angulosos de quartzitos, com aspecto de “depósitos de ranha”, designados por Conglomerados de Vila de Rei - Mação (Barbosa e Reis, 1991). A rede de drenagem encontra-se fortemente encaixada, mostrando o substrato constituído por metassedimentos Paleozóicos.

A Bacia Terciária do Baixo Tejo, que se desenvolve segundo um eixo maior de orientação SW-NE (península de Setúbal - Monfortinho), é delimitada a oeste pelo cavalgamento do Maciço Calcário Estremenho (MCE) a norte e noroeste pela faixa blastomilonítica e a sudeste pelos xistos e grauvaques polimetamorfizados Precâmbrios que afloram em pequenas janelas, e que constituem o substrato da Zona de Ossa Morena, diminuindo de espessura neste sentido. A SSW liga-se à Bacia de Alvalade.

O preenchimento da BTBT é essencialmente siliciclástico continental e têm origem no desmantelamento dos sedimentos polimetamorfizados do maciço antigo, dos granitos que o intruem e, também, nas formações mesozóicas de fácies continental que cobriam parte do MCE. Observam-se ainda sedimentos carbonatados, como os “Calcários de Almoester”, cuja formação está associada a ambiente palustre-lacustre, de carbonatos resultantes da lavagem e desmantelamento dos calcários mesozóicos do Maciço Calcário Estremenho. Os níveis carbonatados intercalados nas “Argilas de Tomar” teriam a mesma

fonte. A Bacia corresponde a uma depressão tectónica complexa cujo desenvolvimento se inicia durante o Eocénico (Carvalho, Ribeiro e Cabral, 1983-85). O primeiro enchimento da depressão é materializado pelo Grés de Monsanto (Carvalho, 1968; Barbosa 1995), Formação de Cabeço do Infante (Cunha 1992; Cunha, 1996) e o Complexo de Benfica (Carvalho, 1968; Antunes, 1979; Azeredo e Carvalho, 1986; Azevêdo, 1991; Azevêdo e Pimentel, 1995).

A disposição rectilínea do último troço do vale do Tejo, de direcção NNE-SSW, sugere um controlo estrutural por fractura ou conjunto de fracturas, (Conde e Andrade, 1976; Conde, 1983; Cabral, 1993).





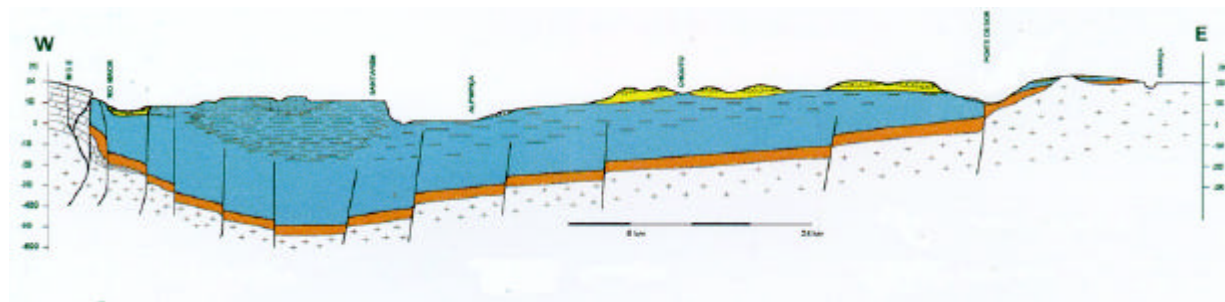
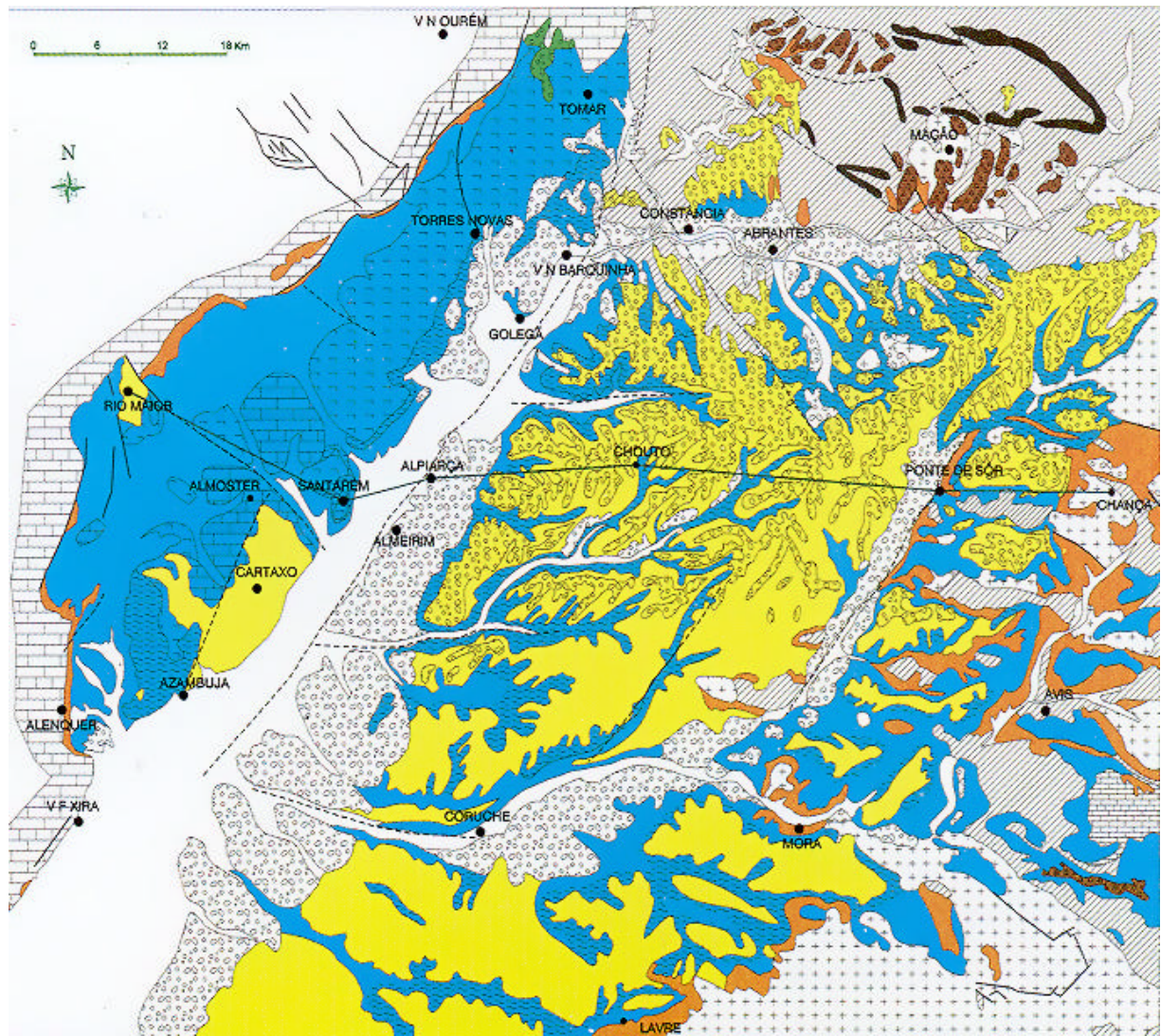


Figura 4.4 – Carta geológica da Bacia Terciária do Baixo Tejo e respectivo corte geológico (modificado de Barbosa, 1995)

### 4.3.2. Unidades litoestratigráficas

Desde os finais do século passado têm sido publicados diversos trabalhos relativos à Bacia Terciária do Baixo Tejo, no sentido da pormenorização e caracterização das unidades litoestratigráficas e dos factores que promoveram e condicionaram o preenchimento da Bacia.

Estes trabalhos são referidos e comentados por Carvalho (1968) e Barbosa (1995), encontrando-se sintetizados no quadro 4.2.

Quadro 4. 2 - Síntese das unidades litoestratigráficas Terciárias entre Abrantes e Vila Franca de Xira, segundo Barbosa (1995).

Mapas do S.G.P.		Carvalho 1968		Barbosa 1995	Idade
Margem direita	Margem esquerda	Margem direita	Margem esquerda		
					Quaternário
Pliocénico (P)	Pliocénico (P3)	Areias de Rio Maior	Cascalheiras de Planalto	Conglomerados de Vila de Rei	Pliocénico superior
		Arenitos de fácies fluvial de Setil Cartaxo, etc.	Complexo íltico-caulinítico	Conglomerados de Serra de Almeirim Arenitos de Ulme ? ?	Pliocénico inferior
	Complexo MP			Arenitos de Ourém	Miocénico superior
Complexo de Archino e lacustre (M4-5)		Calcários lacustres	Complexo Montmorilonítico	Calcários de Almoester (Cc Al)	
Complexo detrítico de Ota, etc. M 1-4	Complexo fluvio-marinho de Lavre	Complexo detrítico de carácter arcósico			Arenitos de Ota (Ar Ot)
Complexo detrítico de Abrigada Alcanede Montes, etc.	Complexo de Brotas Pombinha, etc.	Calcários de Alcanede	Complexo Atapulgítico	Grés de Monsanto (Gr Ms)	Oligocénico Eocénico

Os arenitos paleogénicos denominados “Grés de Monsanto” são os primeiros sedimentos que aparecem a preencher a Bacia Terciária do Baixo Tejo. Constituem depósitos areno-conglomeráticos de génese aluvial, que apresentam intercalações argilosas de composição essencialmente paligorsquítica, que Carvalho (1968) designa por “Complexo atapulgítico”, embora o seu interesse económico seja actualmente reduzido por não se conhecerem ainda depósitos com interesse comercial.

Estes depósitos são atribuídos ao Eocénico Superior a Oligocénico. Nesta área afloram, essencialmente, na bordadura da bacia e estão praticamente recobertos por sedimentos miocénicos, mas na Beira Baixa afloram com grande extensão. Na margem direita do Tejo os “Grés de Monsanto” apresentam-se muito retalhados, como resultado dos movimentos tectónicos na bordadura do Maciço Calcário Estremenho. Exceptua-se, no entanto, a mancha sinclinal que aflora na região de Monsanto. No limite norte, em sobreposição ao soco, a unidade observa-se nas vertentes de vales, quase sempre a meia encosta (Carvalho, 1968; Zbyszewski e Gonçalves, 1980; Zbyszewski *et al.*, 1971; Barbosa, 1995).



Os “Arenitos de Ota” são a unidade que se sobrepõe ao “Grés de Monsanto” (Barbosa, 1995), integrando a base da aloformação de Almoester, à qual pertencem também as unidades litoestratigráficas “Argilas de Tomar” e “Calcários de Almoester”.

Equivalem ao “Complexo detrítico” referido em Carvalho (1968), sendo designados na Carta Geológica de Portugal, na escala de 1:50 000, como “Complexo detrítico de Ota e Camarnal” (folha 30-D); “Complexo detrítico de Ota e Alcoentre” (folha 30-B) (Zbyszewski *et al.* 1966); “Complexo detrítico de Ota e Arneiro de Milhariças” (folha 27-C) (Zbyszewski *et al.* 1971) e identificados com a sigla M<sub>1-4</sub> (Miocénico inferior).

São depósitos datados do Miocénico Inferior até Miocénico Médio, constituídos por arenitos de composição quartzosa e/ou arcósica, localmente conglomeráticos na base, de origem fluvial, com fracção argilosa essencialmente caulínica com presença de ilite e por vezes de esmectite. A espessura desta unidade está estimada em menos de 50 metros (Barbosa, 1995).

Estes depósitos passam gradualmente a depósitos argilosos “Argilas de Tomar” e/ou carbonatados “Calcários de Almoester”. Segundo Barbosa (1995) a passagem é gradual e a separação cartográfica faz-se quando a percentagem de lutitos ou de carbonatos é superior a 70 %, relativamente aos arenitos. Mineralogicamente, a fracção argilosa das Argilas de Tomar é constituída pela associação ilite – esmectite..

A sucessão prossegue por discordância sedimentar com a unidade “Arenitos de Ulme”, que aflora na margem esquerda do Tejo nas vertentes do encaixe da rede de drenagem sobre as “Argilas de Tomar”, designadas em Carvalho (1968) por “Complexo Montmorilonítico”, não se verificando a existência dos Calcários de Almoester.

Representando a continuação para SW da Formação da Falagueira (Cunha,1996), os “Arenitos de Ulme” e os “Conglomerados da Serra de Almeirim”, atribuíveis ao Pliocénico (Placenciano), segundo Cunha, (*op.cit.*), representam uma sucessão aluvial correspondente ao desenvolvimento de uma rede de canais entrançados, essencialmente cascalhentos (Conglomerados da Serra de Almeirim), evoluindo em posições distais para canais arenosos (Arenitos de Ulme). A sucessão é limitada por descontinuidades erosivas (Barbosa e Reis, 1989), apresentando uma espessura aproximada de 60 ±10 m. A fracção argilosa das duas Unidades é essencialmente ilítica-caulínica.

Este conjunto, é referido por Carvalho (*op.cit.*) como uma cobertura de materiais mais ou menos grosseiros, encontra-se principalmente expresso nos planaltos, sendo testemunho de vastas superfícies aplanadas e constituídos por “(...) vastos mantos de cascalheiras, de elementos sub-rolados, quártzicos e quartzíticos, e arenitos argilosos, pouco ou nada feldspáticos. Tais sedimentos são caracterizados pela associação argilosa caulinite-ilite, com largo

*predomínio do primeiro destes minerais.(...)*". Este depósito é diferenciado com uma camada inferior mais espessa e idêntica ao que, na região central e ocidental da bacia, se designa por complexo íltico-caulinítico.

O conjunto superior tem sido considerado semelhante à restante parte do complexo. Carvalho (1968) paraleliza-o com os depósitos grosseiros do planalto do Gavião, Vale de Água, S. Facundo, Ponte de Sôr, Figueiras (Chamusca), Almeirim, etc.. Barbosa e Reis, (1989) definem-no como unidade (informal) dos Conglomerados da serra de Almeirim. Segundo estes autores, estes depósitos dispõem-se em densos mantos sobre as linhas de cumeeada, por efeito da deflação e da escorrência.

Recentemente, Martins, (1999), identifica uma nova unidade litoestratigráfica, inferior aos Conglomerados da Serra de Almeirim, que designou por "Conglomerados de Rio de Moinhos". Esta nova unidade caracteriza-se por ser uma série sedimentar positiva, cuja parte superior é constituída por lutitos que são explorados por pequenas olarias para o fabrico de materiais cerâmicos, cobertas por material cascalhento de terraço do rio Zêzere (Martins, *op. cit.*), nas pequenas elevações a este e sudeste e Tomar

#### **4.3.3. Características das "Argilas de Tomar"**

A Unidade "Argilas de Tomar", aflorante na margem direita do Tejo, está cartografada na Carta Geológica de Portugal, escala 1:50 000, folha 27-C (Torres Novas) Zbyszewski, *et al.* (1971); folha 31 – A (Santarém), Zbyszewski (1953); folha 30 – B (Bombarral), Zbyszewski et al. (1966); folha 30-D (Alenquer), folha 26-D (Caldas da Rainha), Zbyszewski e Almeida (1960); editadas pelos Serviços Geológicos de Portugal.

Apresenta-se com uma distribuição relativamente significativa, a delimitar os Calcário de Almoester e com a sua maior expressão a sul, entre Azambuja e Vila Nova da Rainha. Entre as cidades de Rio Maior e Santarém ocorre em pequenos retalhos ou nas vertentes cavadas pelos cursos de água que se dirigem para o Tejo. No sector norte, entre Entroncamento e Tomar, a unidade encontra-se delimitada, a oriente, através de zona estrutural e contacta com o substrato gneissico, enquanto a ocidente é enquadrada pelo Maciço Calcário Estremenho e delimitada por uma banda que interdígita os "Calcários de Almoester" e as "Argilas de Tomar", passando aproximadamente pelas Ribeira da Ponte, Ribeira do Vale do seixo e, a norte, pela Ribeira da Bezelga. Os depósitos de cobertura são relativamente pouco possantes, estando representados, essencialmente, por depósitos de terraço.

Como já anteriormente referido as "Argilas de Tomar" são, em grande parte, correlativas dos "Calcários de Almoester". A formação destas duas Unidades litoestratigráficas está associada à diferenciação de ambientes originada pela movimentação relativa dos blocos das margens direita e esquerda relativamente à falha do

vale inferior do Tejo, em que o bloco dextro teria sofrido movimentação relativa permitindo a formação de um ambiente do tipo palustre/lacustre. Nestas condições depositaram-se sedimentos carbonatados que deram origem aos “Calcários de Almoester” (Barbosa, 1995).

A formação dos enchimentos lutíticos, que se observam também na margem direita, segundo o mesmo autor (*op. cit.*) e definem as “Argilas de Tomar”, terão resultado da deposição, por decantação, de finos terrígenos em áreas resguardadas junto ao Maciço ou na planície de inundação, sobre bancos arenosos, (figura 4.5).

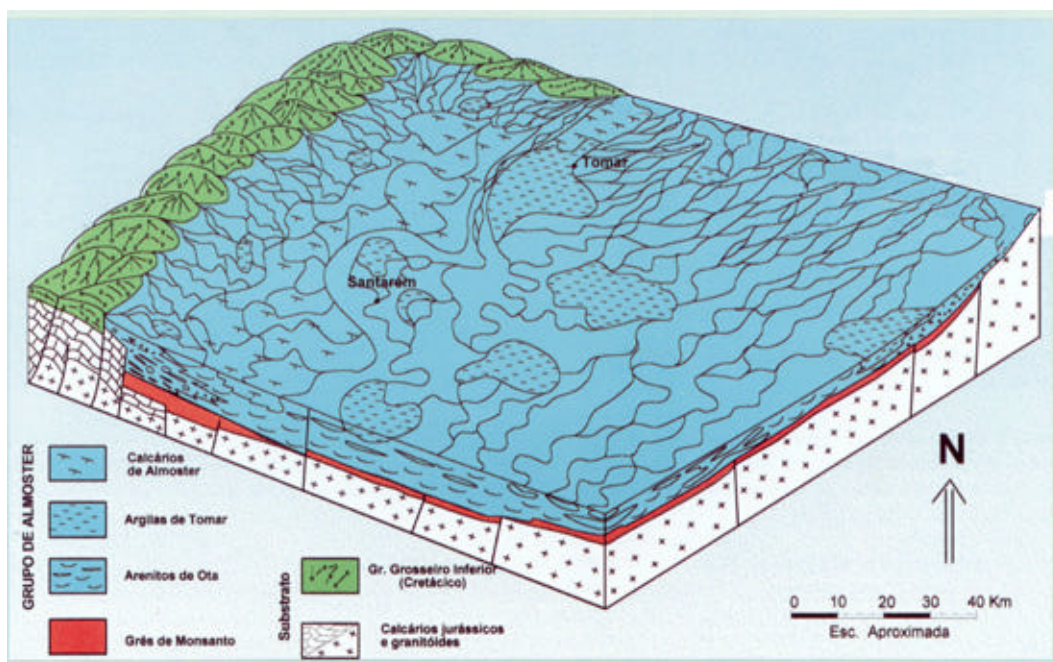


Figura 4.5 – Paleogeografia das unidades litoestratigráficas do Grupo de Almoester (modificado de Barbosa, 1995).

A litologia das “Argilas de Tomar” é essencialmente lutítica (silto – argilosa), à qual estão associadas colorações vermelho - alaranjadas apresentando-se, por vezes, marmorizada (Barbosa, 1995).

Na margem direita a espessura é considerável, observando-se a exploração de matéria prima argilosa cerâmica em frentes com mais de 15 metros de altura. A composição mineralógica da fracção > 63 µm é essencialmente constituída por quartzo e minerais micáceos. Nesta fracção constata-se, também, a ocorrência de concreções ferrosas e manganésíferas.

Carvalho (1968) determinou, nesta fracção, diversas associações mineralógicas às quais atribuiu significado genético. Na região de Tomar a associação biotite-epídoto sugere uma alimentação do soco gneissico, enquanto a associação turmalina-andalusite-

estauroлите realça a origem dos sedimentos nas unidades mesozóicas e paleogénicas, através do desmantelamento dos metassedimentos do soco.

A mineralogia da fracção < 2  $\mu\text{m}$  é tipicamente ilítica a ilitica/caulinitica em idênticas proporções, dominando a ilite sempre que abunda a fracção arenosa, tornando-se cada vez mais rica em esmectite no sentido distal (Barbosa, 1995). Este autor identifica também a ocorrência de feldspatos (potássicos e sódicos) e goethite em quantidades vestigiais.

#### ***4.3.4. Localização da amostragem no contexto das “Argilas de Tomar”***

A localização da amostragem incidiu na zona norte da BTBT, margem direita do rio Tejo, principalmente nos barreiros de Asseiceira, situados a cerca de 10 km a sul de Tomar, Vale Preto a 16 km a sul de Tomar, Meia Via a 2 km a este de Torres Novas, e Portela situa-se a cerca de 12 km para sudeste de Tomar. Na zona sul da BTBT, margem direita do rio Tejo, recolheram-se amostras dos barreiros de Ponte Celeiro a 8 km a oeste de Santarém, Azinheira a 3 km para este de Rio Maior e Vila Nova da Rainha a 2 km para nordeste da vila com o mesmo nome. No estudo de cada barreiro encontra-se a sua localização num extracto da geologia da zona na escala 1:50 000, bem como a respectiva posição geográfica relativamente ao ponto cartográfico central.

<b>5. METODOLOGIAS DE TRABALHO.....</b>	<b>87</b>
5.1. METODOLOGIAS DOS TRABALHOS DE CAMPO .....	87
5.2. METODOLOGIAS DOS TRABALHOS LABORATORIAIS .....	88
5.2.1. Granularidade e granulometria .....	88
5.2.2. Composição química.....	90
5.2.2.1. pH.....	90
5.2.2.2. Sais solúveis .....	90
5.2.2.3. Determinação do teor de flúor .....	91
5.2.3. Composição mineral.....	92
5.2.4. Análises térmicas.....	94
5.2.4.1. Análises térmica-diferencial e gravimétrica.....	94
5.2.4.2. Análise térmica-dilatométrica .....	95
5.2.5. Ensaio cerâmicos.....	96
5.2.5.1. Plasticidade.....	96
5.2.5.2. Conformação.....	98
5.2.5.3. Secagem e reabsorção de água após secagem .....	98
5.2.5.4. Cozedura .....	99
5.2.6. Outros ensaios.....	100
5.2.6.1. Superfície específica pelo método da mancha do Azul de Metileno.....	100

## 5. Metodologias de Trabalho

O esquema analítico implementado teve por objectivos:

- Estudar e caracterizar as matérias primas cerâmicas argilosas amostradas, correspondente às unidades litostratigráficas “Argilas de Aveiro” e “Argilas de Tomar” (margem direita do rio Tejo);
- Conhecer os comportamentos destes materiais nas diversas fases do processo cerâmico, com relevância para as similitudes e diferenças registadas desde a fase extractiva inicial até à obtenção do produto final;
- Identificar a variabilidade lateral (escala regional) e vertical (local de amostragem) das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e, com especial relevo, cerâmicas destas matérias primas.

Atendendo à tipologia dos materiais estudados o processo de conformação escolhido foi a extrusão. Os procedimentos e condições utilizadas foram os adoptados no CTCV de forma a possibilitar uma análise comparativa com outras matérias primas ensaiadas.

As propriedades cerâmicas determinadas pressupõem condições laboratoriais de realização, que poderão sofrer alguns desvios no âmbito industrial em virtude da tipologia de equipamentos utilizados no processo cerâmico de fabrico. A quantificação destes desvios ainda não foi objecto de estudo exaustivo, embora a experiência do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro no apoio técnico prestado à indústria indicie a existência de uma boa relação entre as propriedades dos materiais observadas em laboratório e as propriedades e comportamento nas linhas industriais. Os parâmetros medidos na indústria revelam uma tendência de melhoria relativamente aos laboratoriais, em virtude das superiores “performances” dos equipamentos utilizados, em especial nas condições de pressão e vácuo da conformação.

### 5.1. Metodologias dos trabalhos de campo

Nos diferentes barreiros seleccionados a metodologia de amostragem foi realizada na óptica industrial do produtor de matérias primas, apesar das condicionantes subjacentes ao respectivo enquadramento geológico, tais como descontinuidades naturais das frentes em avanço, disposição dos níveis das matérias primas exploradas, possança, intercalação de estéreis (bancadas ou horizontes ricos em carbonatos ou de granulometria muito grosseira), possibilidade de extracção selectiva, bancada a bancada, etc. Nesta perspectiva foi realizada amostragem em canal, com base em “roços” contínuos verticais envolvendo todos os níveis ou bancada diferenciadas macroscopicamente. Cada amostra de argila colhida inclui cerca de 30 kg de material.

As argilas colhidas foram devidamente etiquetadas, tendo-se utilizado para o efeito referências baseadas em três letras designando o local de amostragem, seguindo-se um número que identifica o nível relativo do posicionamento da amostragem no depósito.

No que respeita à recolha efectuada considerou-se como primeiro nível o posicionado no topo da frente da pedreira, e como último nível o que aflora na base. Houve no entanto algumas excepções em que a amostragem e a atribuição de referências às argilas foram feitas de modo inverso. Na apresentação e tratamento dos resultados a disposição das referências coincide com a disposição da amostragem.

## **5.2. Metodologias dos trabalhos Laboratoriais**

No laboratório procedeu-se à secagem das argilas em estufa, à temperatura de 50° C, de forma a evitarem-se eventuais alterações promovidas pelo calor nalguns minerais argilosos presentes.

Após desagregação em moinho de maxilas realizou-se o esquartelamento das argilas secas, constituindo-se diversas tomas destinadas aos diferentes ensaios realizados. A parte restante foi guardada como testemunho.

### **5.2.1. Granularidade e granulometria**

A distribuição da dimensão do grão é um dos parâmetros essenciais na caracterização das matérias primas em virtude de ser um factor que influencia, de forma relevante, algumas propriedades e comportamento dos materiais nas várias etapas do processo de fabrico (plasticidade, retracções de secagem e cozedura, resistência mecânica nos produtos secos e cozidos, absorção de água dos materiais cozidos, processo de greisificação e início da formação da fase vítrea).

A diminuição do tamanho do grão também promove a redução da temperatura de início de greisificação, pois a superfície (área) de contacto inter-grãos é acrescida, verificando-se conseqüentemente um aumento da contracção linear originada pelo preenchimento dos poros disponíveis no material pela fase vítrea entretanto formada.

A adição de partículas não plásticas às pastas cerâmicas diminui a coesão entre os grãos dos minerais argilosos promovendo uma maior facilidade da fase conformação, reduzindo as estratificações concêntricas e as tensões desenvolvidas durante o processo de extrusão (Stein, 1982; Enrique et al., 1985b). Na secagem aumenta o desenvolvimento de poros que facilitam a circulação da água e favorecem o seu fluxo para a superfície. Na cozedura, pode ocasionar defeitos associados a variações volumétricas diferenciais dos componentes minerais que constituem as pastas cerâmicas, nomeadamente se o material adicionado for rico em quartzo, devido a variações de volume registadas no aquecimento e arrefecimento à temperatura de 573°C motivadas pela inversão de fases sólidas (quartzo- $\alpha$ /quartzo- $\beta$ /quartzo- $\alpha$ ).

O diagrama ternário, proposto por Winkler (1954), relaciona as fracções granulométricas  $< 2\mu\text{m}$ ,  $2 - 20\mu\text{m}$  e  $> 20\mu\text{m}$  (vértices do diagrama) com a adequação das matérias primas em função da sua aplicabilidade na indústria cerâmica (figura 5.1). Posteriormente em 1958, Niesper (in Stein, 1982) propõe campos mais alargados no mesmo diagrama. Dondi *et al.*, (1996) constatou que o diagrama se ajusta às matérias primas para cerâmicos de construção alemães mas não é compatível com o fabrico destes produtos em Itália, onde a granulometria é geralmente mais fina, propondo que nos vértices do diagrama sejam consideradas as fracções  $< 2\mu\text{m}$ ,  $2 - 10\mu\text{m}$  e  $> 10\mu\text{m}$ .

Considerando que Portugal se encontra à mesma latitude da Itália, esta observação deverá, pelo menos, ser discutida.

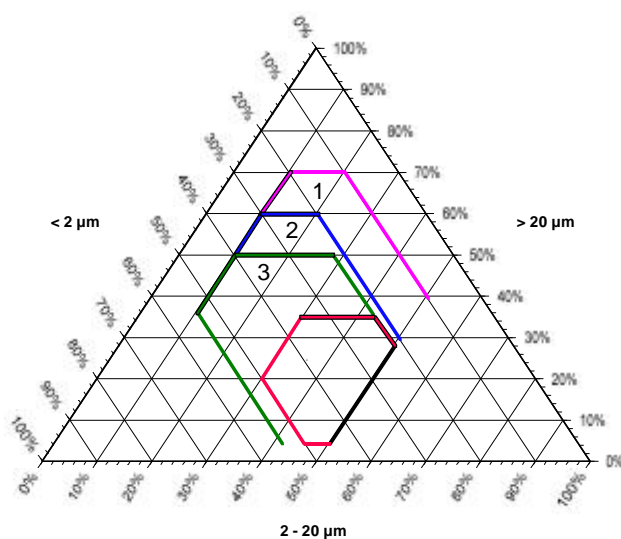


Figura 5.1 - Diagrama de Winkler (1- tijolo maciço; 2- tijolo furado; 3 - telha; 4 - tijoleira)

O procedimento utilizado na determinação da distribuição dimensional do grão, curva granulométrica, inclui a fase da preparação da amostra, toma de 50g (amostra seca a  $110^{\circ}\text{C}$ ) e “corte”, por via húmida, ao peneiro de  $63\mu\text{m}$  (230 mesh).

A análise granulométrica por peneiração a seco (fracção  $> 63\mu\text{m}$ ) é realizada segundo a norma ASTM C 371/89, enquanto que na determinação da distribuição do tamanho do grão da fracção  $< 63\mu\text{m}$ , até diâmetros esféricos equivalentes de  $1\mu\text{m}$ , é utilizado o método de sedimentação por absorção de raios X, segundo a norma BS 3406 Parte 2/84, com recurso a um equipamento Sedigraph 5100 Micromeritics. De facto o equipamento emite valores até  $0,1\mu\text{m}$ , mas a aplicação da teoria da sedimentação granulométrica a partículas menores que  $1\mu\text{m}$  apresenta algumas reservas devido aos movimentos brownianos serem significativos

A classificação granulométrica adoptada consta na norma DIN 4022-1 (1987). Esta considera fracção argilosa o grão com diâmetro esférico equivalente,  $< 2\mu\text{m}$ , fracção siltosa o grão com dimensões situadas entre  $2$  e  $63\mu\text{m}$  e fracção arenosa o grão com dimensão superior a  $63\mu\text{m}$ . Não se têm em conta grãos mais grosseiros, tais como areão ( $2 - 4\text{mm}$ ) e seixo ( $4 - 64\text{mm}$ ) por estas fracções não serem comuns no tipo de materiais estudados.



### **5.2.2. Composição química**

A caracterização química das argilas foi efectuada por fluorescência de raios X (FRX) sobre a amostra total, determinando-se ainda o pH e os teores de sais solúveis e de fluoretos.

Na preparação das argilas para a caracterização química utilizou-se moagem e peneiração a  $< 125 \mu\text{m}$ , após secagem da amostra a  $110^\circ \text{C}$ .

Por FRX determinaram-se os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ferro total),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e a perda ao rubro (PR). A análise incidiu sobre discos fundidos (pérolas) preparadas para o efeito, das argilas e dos padrões. A fusão das pérolas foi efectuada em cadinhos de platina, com recurso a um fluxo inerte de tetraborato de lítio e metaborato de lítio (Spectroflux), utilizando uma máquina peroladora.

As curvas de calibração foram efectuadas com os seguintes padrões internacionais: GH, MA-N, DR-N, AN-G e CS-N.

O equipamento usado compõe-se de um espectrómetro PW 1410/20, gerador PW 1732/10, painel de controlo PW 1390 e registador PM 8203. A radiação utilizada foi  $\text{CrK}\alpha$ , e as condições operacionais foram as seguintes: 25 mA, 45 KV, contador de fluxo, colimador fino e cristais TIAP e  $\text{LiF}220$ .

#### **5.2.2.1. pH**

O pH foi determinado pelo método dos eléctrodos selectivos, em conformidade com o procedimento interno do CTCV PE – 314.036 baseado na norma LNEC E203 (1967). O medidor Philips utilizado tem a referência PW 9420, sendo provido de um eléctrodo de vidro e um eléctrodo de calomelanos de referência.

#### **5.2.2.2. Sais solúveis**

O processo de extracção é dependente do estado da argila (granularidade, estado de alteração, composição mineral, etc.) que influencia a extracção dos sais. Como o estudo efectuado pretendeu estabelecer uma comparação entre as argilas, prescindindo-se portanto do seu valor absoluto, o método torna-se conveniente para avaliar a possibilidade de aparecimento de eflorescências.

O aparecimento de sais (eflorescências) à superfície dos corpos cerâmicos cozidos, é dependente da concentração dos elementos existentes nas matérias primas e das características estruturais dos corpos cerâmicos (superfície exposta, da forma, dimensão e distribuição dos poros). Algumas contaminações eventualmente adquiridas durante o processo de fabrico (condições de secagem e cozedura, tipo de combustível, etc.) podem, da mesma forma, contribuir para o aparecimento de manchas à superfície dos corpos cerâmicos.

Os sais solúveis só foram determinados nalgumas argilas previamente seleccionadas, de forma a abrangerem todos os locais de colheita e todas as argilas que apresentaram eflorescências após cozedura.

A determinação dos sais solúveis foi feita segundo o procedimento interno do CTCV, PE – 312.111, baseado na norma BS 3921 (1985). Os iões analisados foram  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ . A extracção dos sais foi realizada em 100 ml de água desionizada durante 8 horas.

A concentração dos iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foi avaliada por espectroscopia de absorção atómica (EAA). Para cada elemento foi construída uma recta de calibração com os respectivos padrões, a partir da qual, após a leitura dada pelo equipamento, se registou a concentração (em ppm) do respectivo ião na solução.

A determinação dos sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi feita por gravimetria, através da precipitação de  $\text{BaSO}_4$  após adição de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) à solução que contém os sais solúveis. A concentração do ião sulfato é expressa em percentagem relativamente à massa da argila.

Os cloretos foram quantificados por volumetria, titulando o filtrado com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Os resultados são expressos em percentagem, função do volume (ml) da toma de ensaio.

### **5.2.2.3. Determinação do teor de flúor**

As matérias primas cerâmicas argilosas contêm frequentemente teores de flúor relevantes. Este elemento é libertado durante o processo de cozedura sob a forma de compostos voláteis, que são ambientalmente agressivos em virtude dos danos que causam directamente na flora e, indirectamente, na espécie humana.

O flúor emitido durante a cozedura provém principalmente dos filossilicatos (minerais micáceos e argilosos), por serem parte integrante da sua estrutura cristalina substituindo os grupos hidroxilos.

A determinação do teor de fluoretos foi realizada através de um eléctrodo específico de flúor, após solubilização prévia do produto da fusão da mistura de 1g de amostra de argila 2g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , segundo o procedimento interno do CTCV – PE 312.116 baseado em Jeffery *et al* (1978).

A calibração do eléctrodo específico de flúor foi feita em relação a um eléctrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , utilizando várias soluções padrão com concentrações diferentes de flúor (mg/l). A leitura dos valores da força electromotriz de cada solução permite a construção de um gráfico semi-logarítmico, no qual as concentrações são projectadas nas abcissas logarítmicas. O valor do ajustamento da recta de correlação  $R^2$  dos mínimos quadrados) é aceite para valores superiores a 0,999.

A concentração de flúor numa matéria prima é, conseqüentemente, determinada através do valor da força electromotriz (f.e.m.) obtido da leitura efectuada com o eléctrodo específico de flúor e da relação linear da calibração. Obtém-se, assim, a concentração de flúor em mg/l, que é então transformada em valor percentual relativamente à massa da amostra utilizada.

### **5.2.3. Composição mineral**

A identificação mineral foi realizada por difracção de raios X (DRX) sobre a amostra total (sem qualquer fraccionamento granulométrico prévio), após secagem a 40° C, moída e passada pelo peneiro de 75 µm. A fracção inferior a 63 µm (fracção fina) obteve-se por crivagem (via húmida) no peneiro 63 µm (230 mesh), após junção de água e respectiva agitação durante aproximadamente 4 horas. A suspensão obtida foi seca em estufa a 40°C, e a fracção < 2 µm (fracção argilosa) foi retirada utilizando uma suspensão com concentração de 20 gramas/litro após agitação superior a 4 horas. Após 16 horas de sedimentação com a suspensão em repouso, tendo em consideração a lei de Stokes e assumindo que as partículas apresentam forma esférica e idêntica densidade, retirou-se um volume de suspensão correspondente aos 20 cm<sup>3</sup> do topo da proveta e prepararam-se lâminas sedimentadas (agregados orientados), permitindo a secagem e a conseqüente orientação preferencial das superfícies basais dos filossilicatos perpendiculares à direcção [001]. Este procedimento pretendeu favorecer as reflexões basais relativamente às reflexões de tipo (hkl) e (hko), permitindo, através de tratamentos subseqüentes (glicerol e aquecimento a 300° C e 500° C), uma identificação facilitada do cortejo dos minerais argilosos presentes nas argilas através das reflexões (ool) características. A saturação com K com Mg e respectivos aquecimentos a 300° C e 500° C, e para uma das argilas estudadas também a 400° C, foi efectuada com o objectivo de descodificar os minerais que subsistiam à temperatura 300°C, no intervalo dos 12 aos 16 Å

Os difractogramas de raios X foram obtidos num difractómetro Philips, modelo PW-1710, de fenda fixa, associado ao conjunto de gerador PW 1130/90, goniómetro PW 1050/70 e registador PM 8203A. A radiação utilizada foi CuK $\alpha$ , filtrada mas não monocromizada. As condições operacionais foram as seguintes: 20 mA, 39 KV, 1°/minuto (com a velocidade de rotação do goniómetro) e velocidade de 1 cm/min. (deslocamento do papel registador). O intervalo de exploração para a amostra total foi de 2° a 60°  $\theta$  e para a fracção < 2µm natural e tratada com glicerol, de 2 - 20° $\theta$  e, quando aquecida a 300° e 550 ° C, de 2° - 15°  $\theta$ .

Sobre o difractograma da amostra total foram identificados os picos característicos dos minerais que compõem a mistura e estimado, semi-quantitativamente, a sua abundância relativa pelo método dos poderes reflectores preconizado por Schultz (1964) e Thorez (1976). Os condicionalismos associados a esta metodologia, relacionados com a tipologia da argila (tamanho dos grão, cristalinidade, homogeneidade) e as condições instrumentais, fazem com

que os valores obtidos sejam considerados valores percentuais relativos. O erro cometido por este método, segundo Romero (1988), é aproximadamente de  $\pm 5\%$ . Contudo, sendo o valor do erro mesmo superior, as indicações genéricas obtidas relativamente à mineralogia total e à mineralogia da fracção  $< 2 \mu\text{m}$  são suficientemente importantes para a sua adopção.

Em virtude de na maioria das argilas coexistirem quartzo e ilite, sendo o pico correspondente à reflexão  $3,33 \text{ \AA}$  do quartzo (utilizado normalmente na semi-quantificação deste mineral) perturbado pela coincidência com o pico  $3,31 \text{ \AA}$  da ilite, optou-se pela semi-quantificação do pico correspondente à reflexão  $4,26 \text{ \AA}$  do quartzo por não ser objecto de interferências, atendendo ao valor da reflexão relativamente ao pico de 100% e ao poder reflector sugerido por Gonzalez *et al.* (1970) *up ud* Romero (1988).

Nos poderes reflectores, as reflexões características utilizadas, bem como os autores que têm usado estes parâmetros, encontram-se discriminadas no quadro 5.1. O poder reflector adoptado para os filossilicatos (amostra total - nas montagens em que partículas não têm orientação preferencial) para o pico considerado correspondente a  $4,46 \text{ \AA}$ , foi de 0,25, atendendo ao elevado conteúdo de esmectite presente na maioria das argilas. Para os espécimes onde a presença deste mineral é reduzida, o valor de correcção deve ser de 0,1 (Schultz, 1964).

Quadro 5.1 – Poderes reflectores e reflexões usadas na semi-quantificação de difractogramas (amostra total e para os minerais argilosos da fracção  $< 2 \mu\text{m}$ ).

Mineral	Poder reflector	Reflexão em $\text{\AA}$	Autores
Quartzo	0,70	4,26	Gonzalez <i>et al.</i> (1970)*
Filossilicatos	0,25	4,46	-
Feldspato K	1,00	3,24	Schultz (1964)
Plagioclase	1,00	3,18	Schultz (1964)
Calcite	1,00	3,03	Talvenheime <i>et al.</i> (1952)*
Dolomite	1,00	2,88	Whiteside (1947)*
Caulinite	1,00	7,10	Gomes (1988)
Ilite	0,50	5,00	Gomes (1988)
Esmectite	4,00	17	Rocha (1993)
Clorite	0,75	4,74	Rocha (1993)

\* (in Romero, 1988)

A semi-quantificação foi efectuada sobre os minerais mais frequentes e representativos, embora tenham sido identificados picos que coincidem com outros minerais menos representados em termos quantitativos (inferior a 3%).

Nos difractogramas da fracção  $< 2 \mu\text{m}$  foram identificados os minerais constituintes e procedeu-se, também, à sua semi-quantificação, segundo as metodologias preconizadas por Schultz (1964) e Thorez (1976).

Assim, para a quantificação dos minerais argilosos, determinaram-se as áreas das respectivas reflexões (001), após correcção dos fundos dos registos em relação a um fundo de altura média pré-determinada. Nas relações entre as áreas corrigidas foram tidos também em consideração os poderes reflectores dos minerais identificados, constantes no quadro 5.1.

Os índices de cristalinidade também foram determinados para os minerais argilosos, com o objectivo de estabelecer relações entre as propriedades cerâmicas e o grau de cristalinidade dos minerais argilosos que coexistem nas matérias primas estudadas. Como os minerais argilosos mais importantes nas matérias primas estudadas são a ilite e a esmectite, quantificaram-se os índices de cristalinidade, para a ilite, segundo Segonzac (1969) e para a esmectite avaliando a classe das esmectites segundo Thorez (1974).

Obtiveram-se também difractogramas correspondentes a algumas argilas cozidas às cinco temperaturas pré-estabelecidas (875°C, 950°C, 1025°C, 1100°C e 1175°C), afim de avaliar, qualitativamente, as modificações nas estruturas dos minerais e a formação das fases de alta temperatura, produzidas com as condições tecnológicas expostas no ponto 5.2.6.

As condições de operacionalidade usadas foram as mesmas utilizadas no caso das amostras totais.

#### **5.2.4. Análises térmicas**

As análises térmicas permitem o registo contínuo e a identificação das reacções que se vão processando durante a fase de cozedura, quer sejam de variação de massa (análise térmica-gravimétrica), de variação de energia/calor (análise térmica-diferencial) ou de variação de volume (análise térmica-dilatométrica).

Também é possível estudar as transformações térmicas a partir do seu resultado, designadamente através das transformações mineralógicas detectadas por difracção de raios X, já expostas no ponto 5.2.3. e cujos resultados serão tratados conjuntamente com o das análises térmicas.

##### **5.2.4.1. Análises térmica-diferencial e gravimétrica**

A análise termogravimétrica (ATG) tem como princípio o registo das variações de massa que ocorrem durante o aquecimento dum material, resultante de decomposições térmicas ou de oxidações. O registo da curva ATG também inclui a curva correspondente à sua primeira derivada (“derivative thermogravimetry” - dTG) em ordem à temperatura.

O princípio da análise térmica diferencial (ATD) ou “Differential Scanning Calorimetry” (DSC) baseia-se na detecção da energia necessária para repor a diferença de temperatura, entre o provete em análise e o padrão de referência em ordem à temperatura, quando os dois espécimes estão sujeitos ao mesmo regime de temperatura e num ambiente de aquecimento ou arrefecimento controlado.

A quantidade de calor absorvido ou libertado pelo material em estudo relativamente ao padrão, é função da sua estrutura cristalina e composição química, em virtude de a cada substância corresponder uma curva específica que pode resultar de diversos factores, tais como transições de fase, decomposições no estado sólido, reacções com gases presentes e transições de segunda ordem, isto é, com mudanças de entropia sem mudanças de entalpia (Gomes, 1988). O registo normal das variações é também complementado pela primeira derivada em ordem ao tempo (“derivative Differential Scanning Calorimetry” - DSC).

As condições de operação, quer na ATG como na DSC, foram as mesmas, pois os termogramas das duas análises foram obtidos simultaneamente (“Simultaneous thermal analyses” - STA), segundo as normas DIN 51007 (1994) e DIN 51006 (1990), numa termobalança Netzsch STA 409 C, com sistema de controlo de temperatura TASC 414/2. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min. até à temperatura 1100°C, em atmosfera de ar, para uma toma de amostra de 50 mg e quantidade equivalente de referência. A preparação da amostra foi similar à das argilas para DRX (fracção total) e FRX (fracção total). O porta amostra é de alumina e os termo-pares por Pt-Rh10%/Pt; o padrão de referência usado foi caulino calcinado e as curvas de calibração foram efectuadas com oxalato de cálcio, para a ATG, com referência BHD PROD 27609 e para a DSC carbonato de bário com referência Merk Pro-análise/ACS art.1714.

Na identificação das reacções utilizaram-se tabelas de transformação características de cada mineral (Blazec, 1972).

#### **5.2.4.2. Análise térmica-dilatométrica**

Este método analítico fundamenta-se nas variações dimensionais sofridas por um corpo de prova quando sujeito a um ciclo de aquecimento e arrefecimento.

Estas variações podem resultar, por exemplo, na eliminação de alguns constituintes por formação de compostos voláteis, reacções e transformações cristaloquímicas, sinterização, formação de fase líquida ou vítrea. A informação obtida através deste método é de grande relevância para a indústria cerâmica, pois além de permitir conhecer as variações resultantes daqueles factores também possibilita a avaliação e controlo das dimensões finais dos produtos e a previsão da provável ocorrência de fissuras, deformações ou tensões residuais (Gomes, 1988).

A obtenção da curva de dilatação foi efectuada em conformidade com a Norma DIN 51045 (1989). Os provetes foram cortados a partir de lastras de extrusão paralelepípedicas, no sentido transversal, com dimensões aproximadas de 2,5 cm a 3 cm de comprimento e 0,5 cm de largura. As condições de aquecimento foram idênticas aos outros ensaios térmicos, exceptuando as condições de secagem pois, para este ensaio, os provetes foram secos à temperatura de 110° C. Efectuou-se também o registo do ciclo de arrefecimento.

Em virtude de algumas das argilas não suportarem o gradiente de temperatura usado nas análises térmicas (10° C/min.) e o equipamento permitir calibração para gradientes mais lentos, fizeram-se ensaios com o mesmo ciclo considerado para os ensaios cerâmicos (5° C/min. de aquecimento) e um patamar térmico de 60 minutos à temperatura máxima (que neste caso foi de 1100° C), com o objectivo de observar as variações ou deslocações tanto da extensão das reacções características como das temperaturas a que se processavam. Para as argilas mais sensíveis optou-se por ciclos de aquecimento à taxa de 1° C/min., com manutenção de 1 hora à temperatura máxima (800° C e 875° C), e com arrefecimento natural dentro do forno.

O dilatómetro utilizado para obter os termodilatogramas é da marca Netzsch, com referência DIL 402 C. As curvas de calibração são efectuadas usando um padrão de alumina com a referência DIN 5145 da Netzsch.

### **5.2.5. Ensaios cerâmicos**

Os procedimentos utilizados nos ensaios cerâmicos realizados tiveram por objectivo estudar o comportamento dos corpos cerâmicos preparados com as argilas amostradas, durante as várias fases do processo cerâmico.

#### **5.2.5.1. Plasticidade**

A plasticidade é o termo usado para definir o comportamento reológico que as matérias primas ou pastas cerâmicas apresentam na presença de água, isto é, a capacidade de mudança de forma sem ruptura quando uma força exterior lhe é aplicada e a manutenção desta forma quando a força é removida ou atenuada.

São vários os métodos, directos e indirectos, propostos para estimar a plasticidade.

Os métodos directos baseiam-se na determinação da deformação produzida por uma pasta com um determinado teor de humidade, quando sujeita à acção de uma força. Um exemplo é o preconizado por Moore (1965), que define o índice de plasticidade através da curva pressão de conformação/deformação que se obtém para um determinado teor de humidade, ao comprimir um provete cilíndrico entre dois pratos, a uma velocidade constante, utilizando um equipamento conhecido como plasticímetro de Moore (plasticímetro de compressão).

Outros ensaios também efectuados baseiam-se na aplicação de forças de flexão, torsão, cisalhamento e extrusão ( Bloor, 1957; Moore, 1965; Gomes,1988).

Como métodos indirectos podem-se citar os mais divulgados, salientando-se os Limites de Consistência de Atterberg (Atterberg, 1911; Casagrande, 1932; Bain, 1971; Gomes, 1988) que foram os preconizados neste trabalho, segundo a Norma Portuguesa NP 143 (1969).

A “Determinação dos Limites de Consistência” baseia-se na avaliação do intervalo da quantidade de água que é sucessivamente adicionada e que promove plasticidade. O Método de Pefeffercorn (Villalba, 1983; Gippini, 1969; Gomes,1988) determina o teor de humidade num provete cilíndrico que foi sujeito a uma compressão axial de 30%, por impacto da queda de um disco metálico de peso constante e altura fixa.

A determinação do Índice de Plasticidade de Atterberg (IP) corresponde à diferença dos limites de consistência ( $IP = LL - LP$ ). O Limite de Plasticidade (LP) separa o estado semi-sólido do estado plástico, enquanto o Limite de Liquidez (LL) indica o ponto de transição entre o estado plástico e o estado fluido, por adição de uma pequena quantidade de água.

Casagrande (1932), baseando-se nas determinações de Atterberg, construiu um diagrama que, em função do IP e do LL, atribui campos que indiciam diferentes propriedades plásticas. Neste diagrama a recta a 45°, “Linha U”, corresponde ao limite acima do qual não existem, na natureza, matérias primas, pois o limite líquido coincide ou supera o limite plástico; a recta de equação  $IP = 0,73 (LL - 20)$ , “Linha A”, separa as matérias primas sem matéria orgânica (situadas acima da recta) das argilas que contém colóides orgânicos; a recta com valor de  $LL = 50$ , Linha B, separa as matérias primas de baixa plasticidade ( $LL < 50$ ) das de alta plasticidade ( $LL > 50$ ), figura 5.2.

Gippini (1969) atribui, no diagrama de Casagrande, os campos específicos A (zona óptima para a extrusão) e B (características adequadas à extrusão) para as matérias primas cerâmicas argilosas, constituindo os campos relativos à apetência que as matérias primas possuem para serem conformadas por via plástica, figura 5.2.

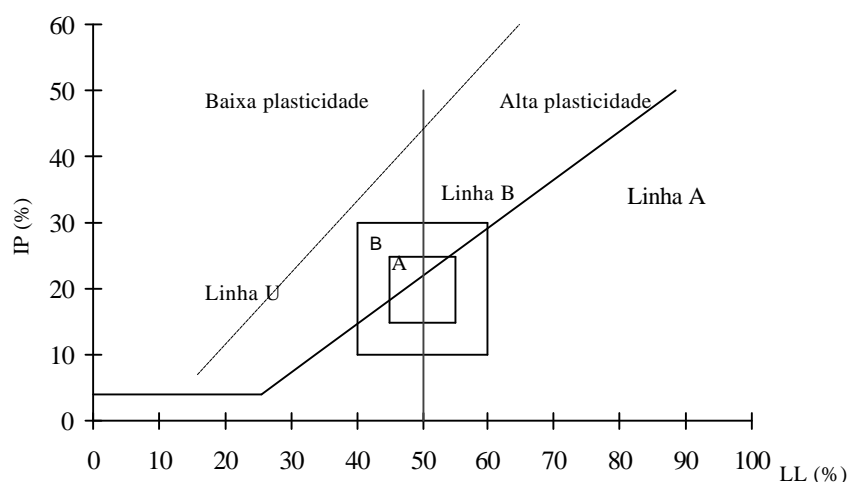


Figura 5.2 – Carta de Plasticidade - Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini(1969) relativos à apetência à extrusão de matérias primas argilosas: A – óptima e B - adequada.



### **5.2.5.2. Conformação**

O processo de conformação foi realizado numa extrusora Netzsch 250/05, com capacidade de vácuo de 0,85 Pa.

Após a desagregação das argilas num moinho de maxilas (ponto 5.2.) tomaram-se cerca de 5 kg que foram passadas por um moinho de martelos, com malha de abertura de 2 mm. Posteriormente adicionou-se água na proporção de 1 litro para 5 kg de material e, após uma breve mistura manual, deixou-se repousar durante cerca de 24 horas para permitir a sua homogeneização. A operação de extrusão foi efectuada com a “afinação” da quantidade de água adicionada, de modo que a lastra se apresentasse em condições sem exhibir quaisquer rupturas ou irregularidades na forma. Os bocais de conformação utilizados foram de dois tipos: um de secção rectangular, com 2,5 x 1 cm, com o qual se obtiveram provetes de formato paralelepípedo de todas as amostras ensaiadas, e outro de secção circular, com 1 cm de diâmetro, com o qual se obtiveram três provetes cilíndricos para realização do ensaio da curva de secagem. As lastras retiradas, cortadas com cerca de 50 cm, foram dispostas em tabuleiros de madeira após o que se procedeu ao corte dos provetes (cerca de 12 cm), marcação (com paquímetro) de dois pontos distanciados 10 cm, da referência da argila e número do provete.

Depois da operação de extrusão retirou-se uma amostra da lastra destinada à avaliação da percentagem de água de extrusão, determinada sobre o peso húmido (base húmida), por corresponder ao procedimento normal utilizado na indústria.

### **5.2.5.3. Secagem e reabsorção de água após secagem**

Durante a operação de secagem as peças são submetidas a esforços de tipo mecânico (devido à movimentação e transporte) e de tipo térmico (expansão e contracção, além das deformações que se produzem se a secagem não for realizada convenientemente e de forma homogénea), possibilitando o aparecimento de fissuras por tracção e/ou cisalhamento devidas a diferenças de gradiente térmico e de humidade.

Nesta perspectiva, afim de avaliar a sensibilidade das matérias primas a este tipo de esforços, foram efectuadas, em provetes conformados para o efeito, medidas sucessivas da retracção linear, e respectivos pesos, imediatamente após a extrusão até à sua secagem nas condições de laboratório, até peso constante e, finalmente, em estufa a 110° C, a partir de provetes suficientemente grandes (11 x 2 x 0,5 cm). A variação linear foi medida com um paquímetro digital, com capacidade de medida até 0,001 mm, e a respectiva variação do peso numa balança analítica, com capacidade de pesagem até 0,001g.

Também se procedeu ao registo da variação linear, do peso e resistência mecânica à flexão em corpos de prova secos sujeitos a reabsorção de água, até atingirem a humidade de equilíbrio no ambiente do laboratório e em ambiente condicionado com 99% de humidade relativa e temperatura 27° C.

Com os valores obtidos construíram-se as curvas de secagem, exemplificadas na figura 5.3.

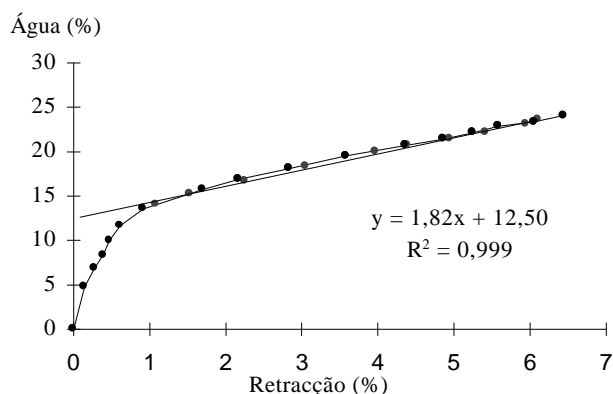


Figura 5.3 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila VPR3

A determinação da resistência mecânica à flexão (RMF) em três pontos de apoio nos provetes secos lentamente (ao ar até peso constante e finalmente em estufa a 110°C), secos rapidamente (após a extrusão e marcação foram colocados na estufa a 110°C) e nos provetes sujeitos a reabsorção de água (com e sem secagem), foi feita com base na norma ASTM C 689/93, utilizando um equipamento universal de ensaios (Universal de Ensaios Lloyd) com célula de carga de 5 kN.

As condições de operação foram de 8,0 mm para o espaçamento entre apoios e a velocidade de carga de 1mm por minuto. A resistência mecânica à flexão em três pontos de apoio ( $\sigma$ ), determinada em provetes paralelepípedicos, é dada por:

$$s = \frac{3F_{\max}L}{2ab^2}$$

em que

- $F_{\max}$  – força máxima aplicada no instante da ruptura (Kgf)
- $L$  – distância entre apoios (cm);
- $a$  – largura do provete (cm);
- $b$  – espessura do provete (cm).

A avaliação da retracção linear, quer na secagem quer nas várias cozeduras, foi obtida de acordo com a norma ASTM C 326/82.

#### 5.2.5.4. Cozedura

A cozedura dos corpos de prova foi realizada a diferentes temperaturas, com ciclo de aquecimento de 5° C/min. e 60 minutos de patamar à temperatura máxima considerada.

Os provetes secos foram cozidos a cinco temperaturas diferentes: 875° C, 950° C, 1025° C, 1100° C e 1175° C, tendo-se utilizado 8 corpos de prova de cada argila para cada uma das temperaturas referidas. As argilas cujos provetes apresentaram deformações à temperatura mais baixa foram novamente cozidas, mas em ciclos de aquecimento mais lentos (1° C/min. e patamar de aquecimento de 30 minutos a 500° C e de uma hora a 875° C).

Cozeram-se, igualmente, provetes de outras argilas para estabelecimento de comparações.

Os corpos de prova sujeitos a reabsorção de água, em ambiente condicionado a 99% de humidade relativa e 27° C, foram também cozidos com o mesmo ciclo, mas apenas para as temperaturas 950° C, 1025° C e 1100° C.

Os ensaios para a determinação da retracção linear, resistência mecânica à flexão em três pontos, absorção de água e pesquisa qualitativa de eflorescências, foram realizados em todas as séries de provetes de cada argila cozidos após secagem normal e nos obtidos após reabsorção de água depois da secagem.

A resistência mecânica à flexão dos provetes cozidos às diferentes temperaturas foi determinada de acordo com a norma ASTM C 674/89.

A capacidade de absorção de água foi avaliada segundo procedimento interno do CTCV. Os provetes cozidos são mergulhados em água, mantidos em ebulição durante 2 horas e arrefecidos durante 4 horas. Os provetes são então limpos, da água superficial em excesso com um pano humedecido, e pesados de seguida. Após secagem em estufa (a 110° C) arrefecem-se em excicador e pesam-se. A absorção de água é calculada em percentagem relativamente ao provete seco.

O ensaio para observação de eflorescências realizou-se em duas metades dos provetes cozidos e após a determinação da RMF. Os provetes são colocados num tabuleiro, no qual se introduz água desionizada até metade da sua altura. Após uma permanência de 24 horas são secos em estufa (110° C). Arrefecem-se em excicador e avalia-se, semi-quantitativamente, as eflorescências manifestadas segundo a sua dispersão e cor.

## 5.2.6. Outros ensaios

### 5.2.6.1. Superfície específica pelo método da mancha do Azul de Metileno

O Azul de Metileno (figura 5.4) é um corante orgânico de fórmula  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ , cujas moléculas são polares e lamelares, com massa molecular 319,86 g/Mole. Estas moléculas apresentam a particularidade de serem adsorvidas por um processo de troca catiónica de forma irreversível na superfície dos materiais, especialmente dos argilosos por serem trocadores de iões por excelência.

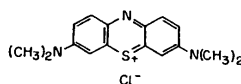


Figura 5. 4 - Esquema da molécula do Azul de Metileno

O resultado da permuta conduz à formação, na zona envolvente da partícula, de uma camada monomolecular de AM (Hang e Brindley, 1970).

Em virtude do valor da área molécula de AM ser estimado em  $107 \text{ \AA}^2$ , e admitindo que a camada formada é monomolecular, é então possível determinar, aproximadamente, a superfície específica do material cujas partículas adsorveram o AM.

As argilas são minerais abundantes nas frações finas das matérias primas cerâmicas plásticas e têm uma superfície específica elevada mas diferenciada, consoante a respectiva composição mineral (Quadro 5.2). Como os restantes minerais característicos das matérias primas cerâmicas não apresentam aquela particularidade, o valor obtido do ensaio do AM depende da natureza e quantidade dos minerais argilosos presentes na argila analisada.

Quadro 5.2 – Valor da superfície específica (somatório da área interna mais a área externa) dos minerais argilosos mais comuns, baseado em Gomes (1988).

Argila	Sup. Específica <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)
Caulinite	15 a 50
Ilite	50 a 300
Esmectite	150 a 800
Clorite	80 a 150

Contudo, existem factores que podem provocar alguma distorção nos resultados, nomeadamente o quantitativo de matéria orgânica presente e, embora com menor relevância, também o valor percentual de óxidos de ferro por adsorverem igualmente o AM (Boust e Privê, 1984).

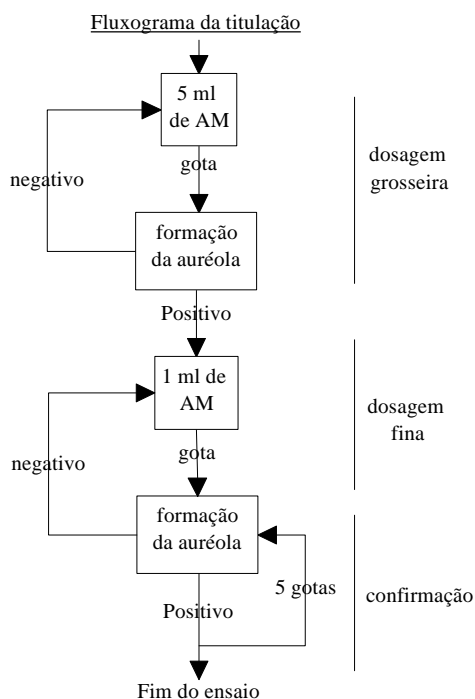


Figura 5. 5 - Esquema da dosagem do ensaio do Azul de Metileno (cf, LCPC, 1979 in Magnan & Youssefian, 1989).

<sup>1</sup> O valor da superfície específica depende muito da cristalinidade das argilas (quanto maior for a cristalinidade menor será a superfície específica).

O ensaio proposto é uma adaptação da Norma Francesa P 18 592 de Dezembro de 1990 (AFNOR 1990) e a concentração da solução de AM utilizada é conforme os procedimentos observados em Gomes (1988) e Stapel e Verhoef (1989).

O princípio do ensaio consiste na adição, de quantidades sucessivas, de doses elementares de uma solução de AM<sup>2</sup> (0,01M) a uma suspensão de argila (10 ml de água destilada com 0,5 a 1 g de material), conforme o esquema da figura 2, até que a superfície das partículas, que têm capacidade de adsorção esteja coberta e se forme uma auréola de cor azul celeste no papel de filtro (do tipo Waterman 40), proveniente do excesso não adsorvido de AM, que marca o final do ensaio.

Segundo Gomes (1988) a área superficial aparente (ASA) é calculada a partir da quantidade de material utilizado e do volume de solução necessária para formar, no papel de filtro, uma auréola azul clara. É assim possível, através desta relação, controlar a quantidade adsorvida ( $v$ ) pela totalidade do material ensaiado ( $m$ ).

$$ASA (m^2 g^{-1}) = v/m \times 10^{-5} \times N \times Ad \times 10^{-20} \quad 5.1$$

- $n$  - volume de A.M. requerido para terminar o ensaio
- $m$  - massa dos finos utilizados no ensaio
- $10^{-5}$  - factor de conversão de cm<sup>3</sup> da solução de 0,01M de AM em cm<sup>3</sup> de moléculas de AM
- $N$  - número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )
- $Ad$  - área da molécula de AM em Å<sup>2</sup>
- $10^{-20}$  - factor de conversão Å<sup>2</sup> em m<sup>2</sup>

Os valores resultantes da aplicação desta fórmula deverão ser referidos a uma titulação com uma solução 0,01M de AM.

As vantagens deste método são a reduzida influência das partículas inertes na adsorção do Azul de Metileno. Qualquer variação quantitativa ou qualitativa nos minerais argilosos é detectada nos volumes consumidos de AM, constituindo um método rápido, barato e reproduzível que o tornam suficientemente interessante para a sua implementação sistemática, quer nas unidades extractivas de matérias primas (na constituição de lotes para utilização cerâmica) quer nas empresas transformadoras, como ensaio de controlo das matérias primas recepcionadas com o objectivo de avaliar a homogeneidade dos materiais, Coroado *et al.* (1999).

O valor do ensaio do AM é também um bom indicador da Capacidade de Troca Catiónica (CTC) (Sweere e Galjard, 1987; Stapel e Verhoef, 1989), que pode ser calculado através da equação 5.2.

$$CTC (meq/ 100 g) = (100 \times c \times v) / m \quad 5.2$$

- $v$  - volume de A.M. requerido para terminar o ensaio
- $c$  - concentração (normalidade) da solução de AM
- $m$  - massa de finos utilizada no ensaio

---

<sup>2</sup> O Azul de Metileno utilizado no ensaio do presente estudo é de qualidade ProLab com a referência Riedel-de Haen.

<b>6. COMPOSIÇÃO, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO CERÂMICO DAS ARGILAS.....</b>	<b>103</b>
6.1. INTRODUÇÃO.....	103
6.2. UNIDADE LITOSTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE AVEIRO” .....	104
6.2.1. Barreiro de Vagos .....	105
6.2.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vagos.....	107
6.2.1.2. Transformações cerâmicas.....	111
6.2.1.3. Propriedades cerâmicas.....	116
6.2.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	120
6.2.1.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Vagos .....	122
6.2.2. Barreiro de Nariz .....	125
6.2.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Nariz.....	126
6.2.2.2. Transformações cerâmicas.....	131
6.2.2.3. Propriedades cerâmicas.....	135
6.2.2.4. Propriedades cerâmicas após a reabsorção de água depois da secagem.....	140
6.2.2.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Nariz .....	142
6.2.3. Barreiro de Bustos.....	145
6.2.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Bustos .....	147
6.2.3.2. Transformações cerâmicas.....	152
6.2.3.3. Propriedades cerâmicas.....	156
6.2.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	160
6.2.3.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Bustos.....	160
6.2.4. Barreiro de Fonte de Grou.....	163
6.2.4.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Fonte de Grou .....	164
6.2.4.2. Transformações cerâmicas.....	168
6.2.4.3. Propriedades cerâmicas.....	170
6.2.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	173
6.2.4.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Fonte de Grou .....	173
6.2.5. Barreiro de Aveiro.....	175

## **6. Composição, propriedades e comportamento cerâmico das argilas**

### **6.1. Introdução**

Neste capítulo apresentam-se os resultados das análises e ensaios de aptidão cerâmica julgados mais pertinentes para o estudo da adequação e comportamento das matérias primas cerâmicas argilosas amostradas, para determinadas funções na indústria cerâmica. São estudadas as características texturais, mineralógicas e químicas, as reacções de transformação que têm lugar durante a secagem e cozedura e as propriedades cerâmicas que os materiais, com elas produzidos, adquirem.

Na apresentação dos resultados são consideradas inicialmente as matérias primas da unidade litostratigráfica “Argilas de Aveiro” e afins e, seguidamente, as matérias primas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” (da margem direita do rio Tejo), que são apresentadas por sectores: o sector norte correspondente à área entre Entroncamento, Torres Novas e Tomar, e o sector sul entre Santarém, Rio Maior e Carregado. No anexo I são mostradas as frentes de lavra dos barreiros em actividade.

#### **. Propriedades texturais e composicionais**

O conhecimento das características texturais, químicas e minerais permite compreender o comportamento das matérias primas quando sujeitas às diferentes fases do processo cerâmico e intervir de forma a “desenhar” lotes e formulações para sectores cerâmicos específicos, assim como promover os ajustamentos necessários tendentes a reduzir as perturbações que originem quebras e defeitos indesejáveis. Nesta perspectiva, as análises granulométricas, químicas (FRX) e mineralógicas (DRX), complementadas com a determinação da superfície específica aparente e dos sais solúveis discriminados, foram considerados os ensaios mais importantes para a caracterização pretendida.

#### **.Comportamento cerâmico**

O registo dinâmico das transformações que ocorrem nos corpos de prova, durante a secagem e cozedura, é complementar quer das características intrínsecas das matérias primas, como das propriedades cerâmicas que são adquiridas durante o processo cerâmico, à escala laboratorial após secagem e cozedura a diferentes temperaturas. As reacções que sucessivamente, vão ocorrendo, manifestam-se exteriormente através variações de massa, energia e dimensão.

A análise das diversas manifestações que identificam e caracterizam as reacções que se vão processando, ou o resultado delas, foi realizada na secagem através da construção da respectiva curva (retracção linear vs perda de água) e, na cozedura, por registos contínuos de transformações termogravimétricas, termodiferenciais e termodilato-métricas, ou por registos discretos por difracção de raios X (DRX) que

mostram os resultados das transformações das fases cristalinas que ocorrem durante os diversos estádios da cozedura. A DRX foi realizada para uma argila de cada unidade extractiva estudada, às temperaturas consideradas.

Salienta-se que, na análise termodilatométrica, os provetes utilizados foram cortados de provetes extrudidos, incorporando conseqüentemente os efeitos do processo de extrusão. Sendo os resultados analisados em termos comparativos e, tratando-se de um registo que reflecte variações dimensionais, os resultados são avaliados conjuntamente com os das restantes análises térmicas.

### **. Características cerâmicas**

Os ensaios considerados mais importantes foram os adequados à conformação por extrusão e permitiram o conhecimento das propriedades, directas ou indirectas, no material cru (verde), tais como a plasticidade (limites de consistência de Atterberg), humidade de extrusão, propriedades de aptidão cerâmica dos provetes secos (retracção linear verde-seco e resistência mecânica à flexão em três pontos de apoio), bem como a reacção linear por efeito de reabsorção de água, em ambiente com humidade relativa de 99%, e o respectivo comportamento cerâmico. Nos provetes cozidos às várias temperaturas observou-se a evolução das propriedades: retracção total, resistência mecânica à flexão em três pontos, absorção de água e avaliação qualitativa da ocorrência de eflorescências, de “coração negro” e da cor.

Os resultados obtidos foram afectados por uma significância estatística, resultando da média de 8 valores por ensaio e respectivos desvios padrão.

No anexo II estão incluídas as fichas que mostram o aspecto dos provetes, das argilas estudadas, cozidos às diferentes temperaturas.

### **6.2. Unidade litostratigráfica “Argilas de Aveiro”**

Os locais sequenciais de colheita da amostragem foram Vagos (VGS), Nariz (NRZ), Bustos (BST) e Fonte de Grou (FTG), figura 4.2.

Também se procedeu à amostragem das “Argilas de Aveiro” numa antiga unidade extractiva situada na própria cidade de Aveiro (argilas AVR1, AVR2 e AVR3), que pela sua localização não tem, actualmente, qualquer interesse industrial. Procedeu-se igualmente à caracterização química, mineralógica e textural de todas as argilas sendo os respectivos resultados apresentados no final deste capítulo. São também referidos outros resultados obtidos de pesquisa bibliográfica, provenientes de trabalhos diversos efectuados nos mesmos locais, de forma a salientar as tendências destas matérias primas. A referência utilizada para estes resultados é “Outros”.



### 6.2.1. Barreiro de Vagos

Vagos situa-se a sul de Aveiro e é servida por uma rede viária com ligações ao porto de Aveiro e às vias rápidas da região, que permitem uma fácil circulação (escoamento e recepção) de matérias primas e produtos.

A morfologia local é essencialmente aplanada e de baixa altitude, recortada por largas linhas de água onde, sobre o leito de inundação, se formam charcos e põem a descoberto extensas áreas, destacando-se a unidade cretácica das “Argilas de Aveiro” sob os sedimentos de cobertura constituídos por depósitos de praias antigas, dunas e areias eólicas, figura 6.2.1.

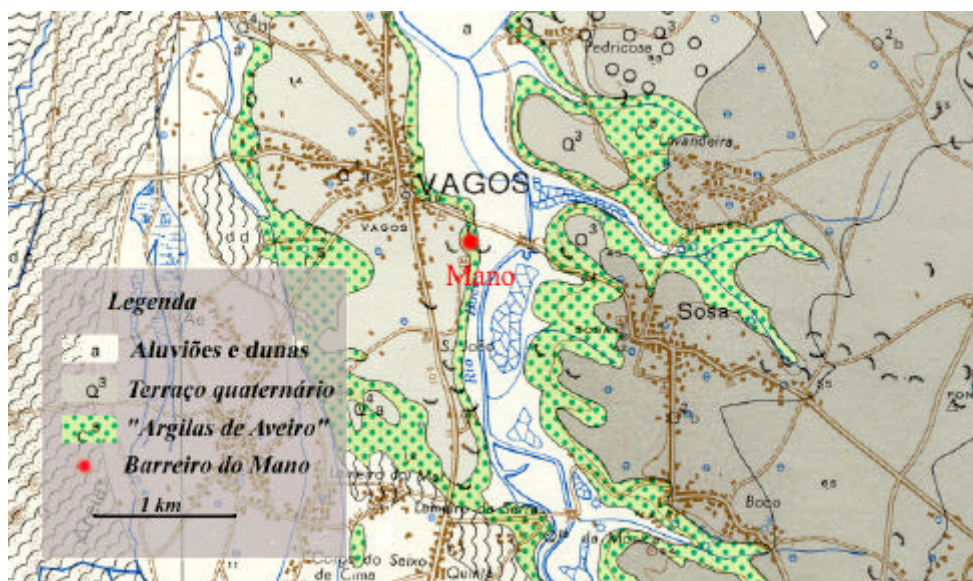


Figura 6.2.1 – Extracto da carta geológica de Portugal, na escala 1:50.000, folha 16 – C Vagos, relativa à região de Vagos (Barbosa, 1981).

Rocha (1993) estudou uma sondagem situada a oeste de Vagos, isto é. na zona industrial, que atingiu a profundidade de 310 metros. A estratigrafia avaliada definiu 36 metros de sedimentos de cobertura essencialmente arenosos, com ocorrência de gesso e outros sulfatos sobre a unidade “Argilas de Aveiro”. Esta unidade apresenta uma espessura de cerca de 147 metros e é constituída por argilas margosas, acastanhadas e cinzentas esverdeadas, com finas intercalações de calcários margosos, passando a margas acinzentadas. A ocorrência de feldspatos e de minerais acessórios, como gesso e opala (c/ct), também é referida. A fracção argilosa é predominantemente, ilítica acompanhada por caulinite, sendo reduzidos os teores de esmectite e de interestratificados de ilite-esmectite e ilite-vermiculite.

A espessura observada para a unidade “Argilas de Aveiro”, nesta região, indicia recursos muito interessantes de matérias primas argilosas, embora em algumas zonas, possam apresentar coberturas consideráveis, resultantes de desnivelamentos estruturais que inviabilizam a sua exploração.

A tipologia das matérias primas argilosas cerâmicas que afloram na zona de Vagos foi estudada na frente de exploração do barreiro do Mano, situado a cerca de 500 metros a sul de Vagos. O acesso faz-se pela E.N. 109 (Vagos-Mira). As coordenadas militares relativas ao seu ponto central são, respectivamente, para o meridiano e paralelo, de 154,090 km e 398,120 km.

A exploração era realizada, quando da visita ao barreiro, numa frente única e num só patamar. O material extraído constituía uma única escombreira que, após algum tempo de maturação, era loteado com areias provenientes de Sosa na unidade fabril da Cerâmica de Vagos, proprietária da exploração, com o objectivo de redução da plasticidade.

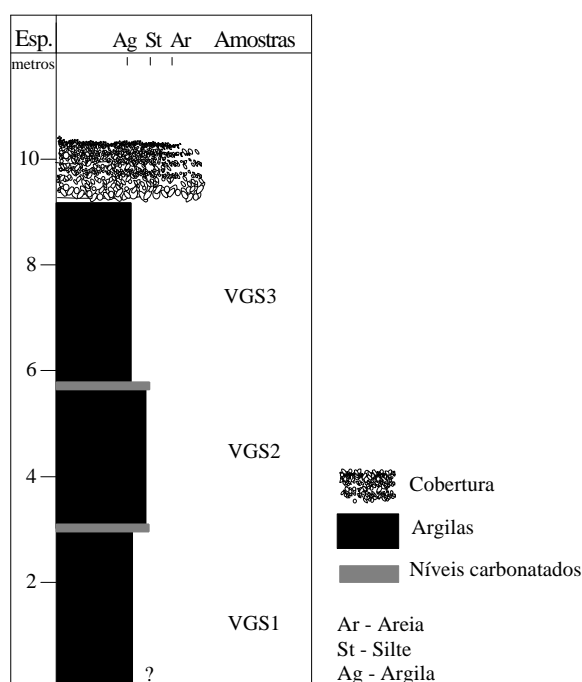


Figura 6.2.2 – Perfil litostratigráfico do barreiro de Vagos (Mano)

Para o estudo destas matérias primas foram seleccionados três níveis de argila com características macroscópicas diferentes, amostrados e referenciados do topo para a base como VGS3, VGS2 e VGS1, com espessuras de 3 m, 2 a 3 m e mais de 3 metros respectivamente, figura 6.2.2. A cobertura tem cerca de 1 a 2 metros de espessura e é constituída por uma fina camada de solo (0,5 m) que se sobrepõe a um nível gresoso grosseiro e imaturo, micáceo, onde se identificam clastos de quartzo branco, quartzito e por vezes, de grés (semelhantes aos dos “Grés do Buçaco”).

Os níveis de matérias primas considerados são separados pela ocorrência de finas bancadas, centimétricas, mais margosas.

### 6.2.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vagos

As argilas estudadas apresentam as seguintes características texturais, químicas e mineralógicas:

#### . Granularidade

As curvas granulométricas das argilas da região de Vagos constam da Figura 6.2.3 e os respectivos parâmetros do quadro 6.2.1.

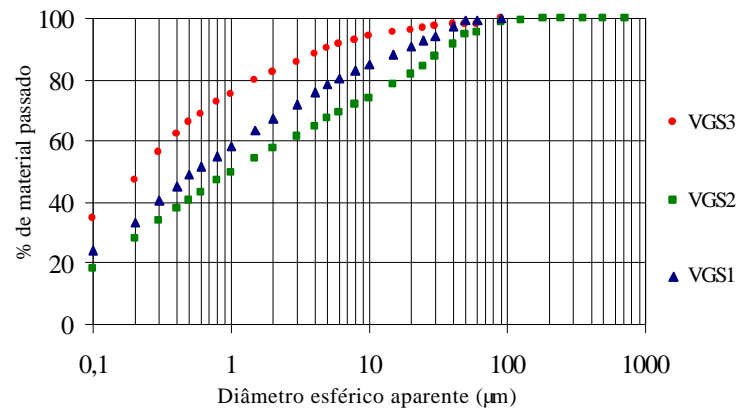


Figura 6.2.3 – Curvas granulométricas das argilas de Vagos

As características mais marcantes das argilas deste barreiro são o predomínio da fracção < 2  $\mu\text{m}$  e um resíduo > 63  $\mu\text{m}$  inferior a 2%. A baixa granularidade é confirmada pelo valor de D50 que, em todas as argilas, é inferior a 2  $\mu\text{m}$ , isto é, mais de 50% da argila tem grão inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

Quadro 6.2.1– Parâmetros granulométricos das argilas de Vagos

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 $\mu\text{m}$ (%)	> 20 mm (%)	2-63 $\mu\text{m}$ (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
VGS3	82,1	14,2	3,7	15,6	2,3	0,2
VGS2	57,3	24,3	18,4	38,1	4,6	1,1
VGS1	67,2	23,6	9,2	32,0	0,8	0,5

As indicações que constam no diagrama de Winkler, figura 6.2.4, traduzem, por aproximação, a apetência que estas matérias primas têm relativamente à sua aplicação na indústria cerâmica de construção. Assim, verifica-se que as matérias primas visadas se encontram nos domínios da telha e pavimento do diagrama, o que indicia a sua boa qualificação cerâmica.

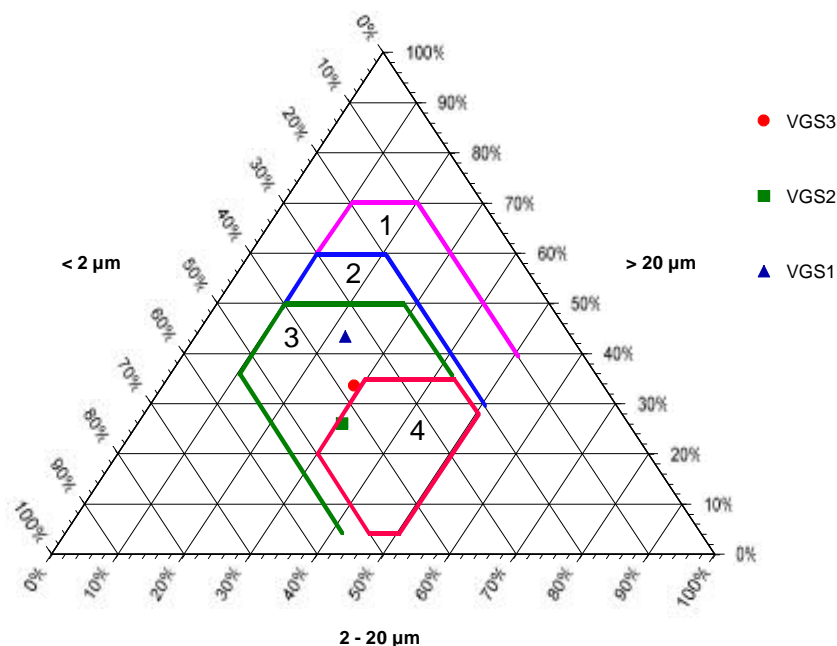


Figura 6.2.4 – Diagrama de Winkler das argilas de Vagos. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 - Tijoleira

### . Composição química

Os teores dos óxidos determinados, quadro 6.2.2, revelam o valor mais elevado de  $\text{SiO}_2$  na argila VGS2 e o mais baixo na argila VGS3. A mesma relação observa-se para o  $\text{TiO}_2$ . A argila VGS3 contém ainda os teores mais elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e de perda ao rubro. Salienta-se, também, o maior conteúdo de  $\text{K}_2\text{O}$  relativamente a  $\text{Na}_2\text{O}$  em todas as argilas. O valor mais elevado de  $\text{K}_2\text{O}$  verifica-se na argila VGS1.

Quadro 6.2.2.- Composição química obtida por FRX dos elementos maiores e dos elementos menores crómio e vanádio, das argilas do barreiro de Vagos

Argilas	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MnO}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	PR (%)	Cr (ppm)	V (ppm)
VGS3	52,57	20,30	7,52	2,92	0,61	0,94	0,03	0,44	8,77	6,35	87	48
VGS2	67,86	14,54	4,02	1,85	0,74	0,43	0,02	0,40	6,18	4,00	69	53
VGS1	56,55	18,79	6,70	2,26	0,63	0,50	0,02	0,43	9,12	5,38	71	49

O teor de  $\text{SiO}_2$  está de acordo com a maior quantidade de resíduo (fracção > 63  $\mu\text{m}$ ) que é verificado em VGS2 e os teores mais elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e de P.R. estão associados à argila que possui a fracção argilosa mais elevada. Determinaram-se também os teores de crómio e vanádio. O Cr parece estar associados às argilas mais finas ao contrário do vanádio cujo teor é maior na argila VGS2, mais grosseira.

O teor em flúor das argilas também foi determinado, tendo sido obtido os valores de 0,160% em VGS3, 0,080% em VGS2 e 0,110% em VGS1.

A medição do pH das argilas indicou para VGS3, VGS2 e VGS1, os valores 8,96, 8,84 e 8,69, respectivamente.

### . Sais solúveis

Os valores dos sais solúveis analisados nas argilas VGS2 e VGS3 estão representados no quadro 6.2.3. A escolha destas duas argilas deveu-se às eflorescências que manifestaram nos provetes cozidos, tendo a argila VGS3 apresentado a maior intensidade de precipitação de sais, enquanto que nas argilas VGS1 e VGS2 a quantidade e formas de precipitação foram semelhantes.

*Quadro 6.2.3 – Análise química quantitativa de sais solúveis das argilas de Vagos*

<i>Sais Solúveis (%)</i>	<i>VGS3</i>	<i>VGS2</i>
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,012	0,005
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,008	0,002
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,048	0,034
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,021	0,020
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,04	0,03
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,03	0,07

Da observação do quadro 6.2.3 destacam-se os valores mais elevados de sódio e potássio que podem, por combinação com certos aniões, favorecer a formação de eflorescências. Os sais solúveis, cloretos e sulfatos ocorrem em teores baixos nestas matérias primas, não indiciando a ocorrência de eflorescências, pelo menos nos produtos secos.

### . Composição mineral

As argilas estudadas são ricas em minerais argilosos, observando-se quantidades menores de quartzo e, acessoriamente, feldspatos, com predomínio do feldspato potássico. Indiciam também a presença de minerais tais como: calcite (principalmente na argila VGS1), dolomite, gesso/anidrite, pirite, siderite e opala c/ct, embora a intensidade dos picos característicos destes minerais nos diagramas de DRX estejam próximos do valor de ruído de fundo ou muito próximos de picos secundários de minerais mais abundantes, pelo que a sua descretização não é muito clara.

*Quadro 6.2.4 – Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção < 2 µm das argilas do barreiro de Vagos, tendo em consideração os minerais mais significativos.*

<i>Argilas</i>	<i>Caulinite (%)</i>	<i>Illite (%)</i>	<i>Esmectite + inter. 10-14 Å (%)</i>
VGS3	10	85	<5
VGS2	16	80	<5
VGS1	13	82	<5

O mineral argiloso dominante é a ilite, quadro 6.2.4, cuja ocorrência na fração  $<2 \mu\text{m}$  é superior a 80%, sendo acompanhado por caulinite (10 a 16%) e, acessoriamente, por esmectite e interstratificados. Estes últimos resistem a temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ , figura 6.5, devendo ser do tipo ilite-esmectite e ilite-vermiculite, conforme a mineralogia apresentada pela fração  $<2 \mu\text{m}$  nas argilas onde foram detectados (BST2 e FTG1) e cujos picos, a  $300^\circ\text{C}$ , apresentam idênticas morfologias.

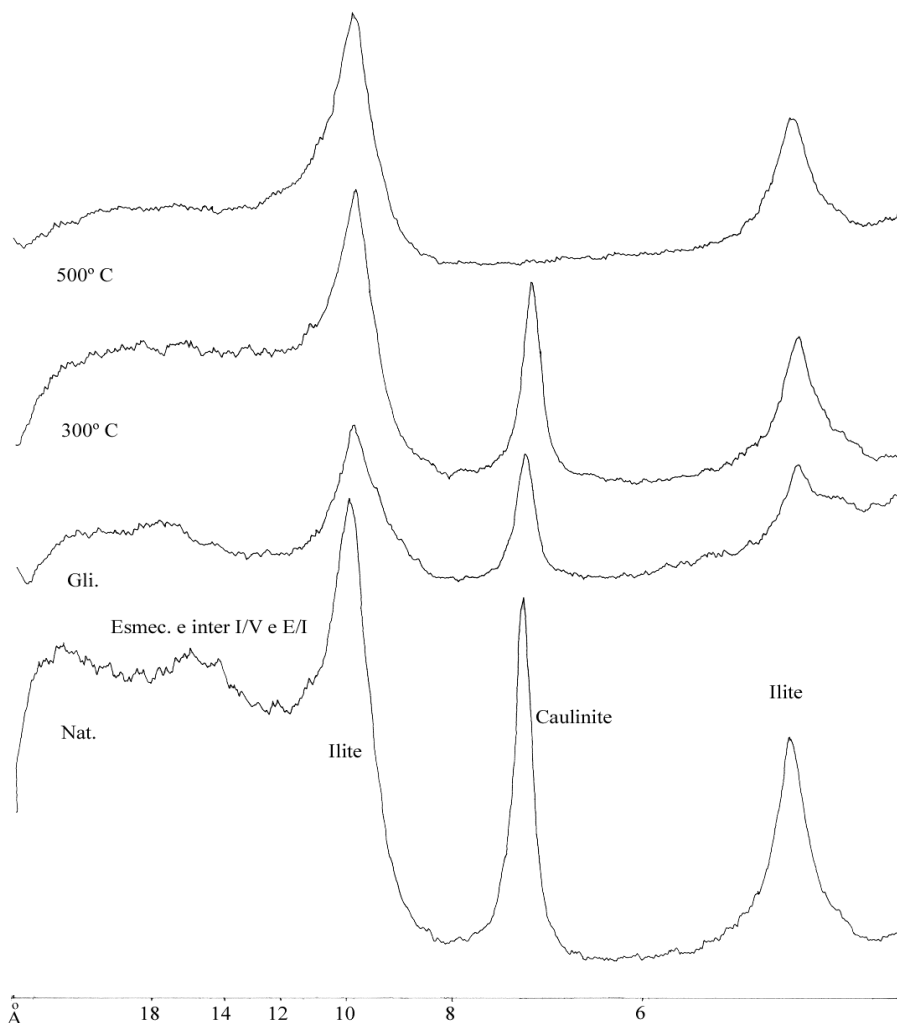


Figura 6.2.5 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fração  $<2\mu\text{m}$  da argila VGS2, natural, glicolada e aquecida a  $300^\circ\text{C}$  e a  $500^\circ\text{C}$ .

Verifica-se que a argila VGS3, de granularidade mais fina, é a que tem maior abundância relativa de ilite.

Só foi determinado o índice de cristalinidade das ilites, segundo Segonzac (1969), pois é o mineral argiloso mais abundante nas argilas estudadas. O resultado revela índices baixos de intensidade.

### .Superfície específica aparente

Os valores do ensaio de adsorção do Azul de Metileno, quadro 6.2.5, indicam o carácter ilítico das matérias primas. A argila VGS3, que possuía a granularidade mais fina, apresentou valores da superfície específica aparente de 283 m<sup>2</sup>/g.

Quadro 6.2.5 – Valor da superfície específica aparente determinados pela adsorção de Azul de Metileno para as argilas do barreiro de Vagos.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
VGS3	283
VGS2	252
VGS1	252

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

Também se obteve o valor de 59,8 meq/100g relativo à troca catiónica da argila VGS2, segundo o método do acetato de amónio.

### 6.2.1.2. Transformações cerâmicas

#### . Secagem

As curvas de secagem e os respectivos pontos críticos constam na figura 6.2.6 e quadro 6.2.6.

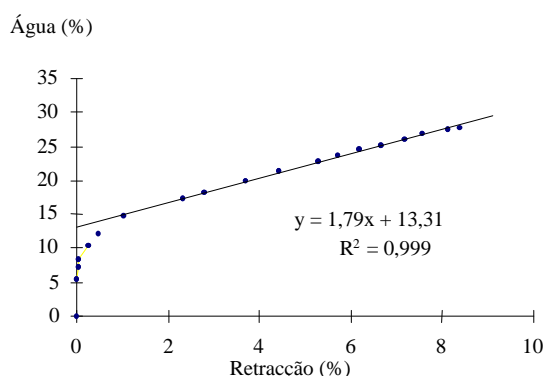


Figura 6.2.6 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila VGS2

Os pontos críticos da secagem dos corpos de prova situam-se entre 13% e 14% de teor de água e as retrações que os corpos sofrem, após terem atingido aquele teor de humidade, não são superiores a 0,75% da dimensão dos corpos.

Quadro 6.2.6 – Parâmetros das curvas de secagem das argilas de Vagos

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
VGS3	13,84 ± 0,20	0,33 ± 0,06
VGS2	13,11 ± 0,29	0,71 ± 0,04
VGS1	13,42 ± 0,18	0,54 ± 0,07

## **.Cozedura**

As transformações mais importantes que ocorrem durante a cozedura podem observar-se nos termogramas da argila VGS2, figuras 6.2.7, 6.2.8 e 6.2.9, encontrando-se sintetizadas no quadro 6.2.7, bem como para o caso das argilas VGS1 e VGS3.

A primeira variação de peso, verificada na curva termogravimétrica, figura 6.2.7 e quadro 6.2.7, está relacionada com a composição essencialmente ilítica das argilas. Assim, para temperaturas que oscilam entre 40° C e 130° C, verifica-se uma perda de massa relacionada com a água que estes materiais têm adsorvida e absorvida. Para valores térmicos mais elevados do intervalo referido, as perdas também se devem à água “zeolítica” com ligações água – catiões intercalares.

Ainda que vestigiais, a desidroxilação dos hidróxidos de ferro ocorre aproximadamente a 300° C.

Após 440° C inicia-se a desidroxilação dos minerais argilosos. A maior extensão do intervalo de ocorrência desta decomposição verificou-se na argila VGS3, tal como a maior perda de massa. Para este facto não será alheio o maior conteúdo relativo de ilite e a maior quantidade de fracção < 2 µm.

A 875° C é detectada, ainda que de forma pouco saliente, uma reacção endotérmica atribuída à decomposição de carbonato de cálcio e magnésio (assinalado por DRX em quantidades vestigiais). O início da sinterização, figura 6.2.9 e quadro 6.2.7, ocorre com a fase de rearranjo de partículas a 820° C a 850° C e a fase solução precipitação observa-se 40° a 60° C depois.

As transformações seguintes, entre 910° e 925° C figura 6.2.8, são atribuídas à formação de uma fase cristalina de alta temperatura do tipo espinela ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que resulta da libertação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos minerais argilosos e, entre 1015° C e 1020° C verifica-se a nucleação de mulite, resultante da reacção entre o SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> livres, visível no difractograma correspondente aos provetes queimados a 1025° C, figura 6.2.10. O crescimento da mulite prossegue para temperaturas superiores.

A desidroxilação, dos minerais argilosos, início da sinterização e o aparecimento de novas fases cristalinas, ocasionam retracções dimensionais que, em VGS3 e VGS1, são de 10,5% e em VGS2 é de 7,5%. No arrefecimento, registado no diagrama termodilatométrico, verifica-se que o efeito da inversão quartzo  $\beta$  - quartzo  $\alpha$  a 573° C não é expressiva, nomeadamente para VGS3.

As informações obtidas dos difractogramas confirmam o observado para as temperaturas mais elevadas dos termogramas, entre 875° C e 1100° C.



## **VGS2-term-drx.pdf**

*Figura 6.2.7 – Curva termogravimétrica da argila VGS2, e respectiva derivada, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

## **VGS2-term-drx.pdf**

*Figura 6.2.8 – Curva termodiferencial (DSC) da argila VGS2 e respectiva derivada, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

## **VGS2-term-drx.pdf**

*Figura 6.2.9 – Curva termodilatométrica da argila VGS2, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

## VGS2-term-drx.pdf

*Figura 6.2.10 – Difractogramas correspondente à argila VGS2, cozida a várias temperaturas. Musc.-moscovite; Mul. – mulite; Qz. – quartzo, FK – feldspato k; Al - g-alumina (?); H - hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

Quadro 6.2.7 – Síntese do comportamento durante a cozedura observado nos termogramas das argilas provenientes do barreiro de Vagos.

ATG	Reacções	VGS3		VGS2*		VGS1	
		Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	51 – 130	-6,8	50 – 127	-3,1	52 – 132	-4,5
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	Vest. (300°C)	Vest.	Vest. (300°C)	Vest.	274 – 322	-0,2
	Água de constituição	464 – 614	-4,8	443 – 583	-2,1	449 – 583	-3,3
	Decomposição dos carbonatos	Vest. (875°C)	Vest.	Vest. (875°C)	Vest.	Vest. (875°C)	Vest.
	Total		- 11,6		-5,2		- 8,0
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	83	Endotérmica	85	Endotérmica	88	Endotérmica
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	Vest. (325°C)	Endotérmica	Vest. (330°C)	Endotérmica	Vest. (300°C)	Endotérmica
	Água de constituição	505	Endotérmica	512	Endotérmica	505	Endotérmica
	Decomposição dos carbonatos	Vest. 875°C)	Endotérmica	Vest. (875°C)	Endotérmica	Vest. (875°C)	Endotérmica
	Nucleação da fase tipo espinela	925	Exotérmica	918	Exotérmica	910	Exotérmica
	Nucleação de Mulite	1020	Exotérmica	1020	Exotérmica	1015	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão
Aquecimento	Quartzo $\alpha$ - quartzo $\beta$	Vest. (573°C)	Expansão	573	Expansão	573	Expansão
	Sinterização	Rearranjo de partículas	830	Contração	820	Contração	849
Solução/precipitação		870	Contração	880	Contração	875	Contração
Arrefecimento	Quartzo $\beta$ - quartzo $\alpha$	Vest. (573°C)	Contração	573	Contração	573	Contração
Total		$\Delta l/l_0$ (%) = - 10,5		$\Delta l/l_0$ (%) = - 7,5		$\Delta l/l_0$ (%) = - 10,4	

\*figuras 6.2.7, 6.2.8 e 6.2.9

A temperatura mais elevada, 1100° C e 1175° C, figura 6.2.10, constata-se o desaparecimento da fase tipo espinela, o aumento da fase mulite e o aparecimento de uma nova fase atribuída a  $\gamma$ -alumina (?). Além destas fases cristalinas de alta temperatura observa-se a formação vestigial de hematite.

### 6.2.1.3. Propriedades cerâmicas

As matérias primas argilosas do barreiro de Vagos apresentam as seguintes características cerâmicas:

#### . Limites de Consistência (Plasticidade)

Os limites de consistência, quadro 6.2.8 e figura 6.2.11, indicam que as argilas VGS1 e VGS2 têm o Índice de Plasticidade de Atterberg (IP) idêntico, enquanto a argila VGS3 exibe o maior valor de índice de plasticidade.

Quadro 6.2.8 – Limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Vagos

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP(%)
VGS3	65,0	34,0	31,0
VGS2	38,5	20,0	18,5
VGS1	44,4	26,0	18,4

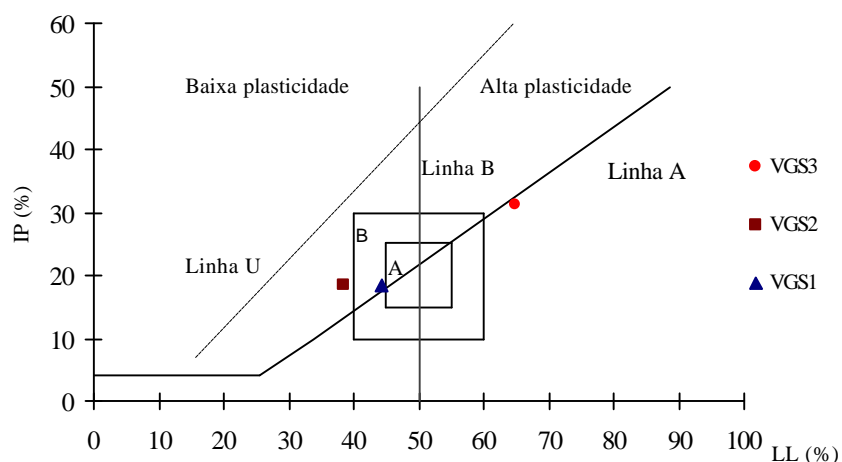


Figura 6.2.11 – Carta de plasticidade das argilas de Vagos, com os domínios de Gippini (1969). A – apetência ótima para conformação plástica; B – apetência adequada para conformação plástica.

A projecção dos LL e IP indicam que VGS1 e VGS2 têm um comportamento plástico idêntico, aproximando-se a VGS1 do campo da boa apetência duma matéria prima cerâmica argilosa e VGS2, menos plástica, do campo da apetência razoável. A argila VGS3 revela um comportamento diferente, caindo claramente no domínio da alta plasticidade.

#### . Conformação e secagem

Os valores da humidade de extrusão (base húmida), da retracção linear verde-seco e da resistência mecânica à flexão, avaliados em provetes das três argilas do barreiro de Vagos, constam do quadro 6.2.9 e na figura 6.2.12.

As projecções dos valores do quadro 6.2.9 podem ser observadas na figura 6.2.12 onde se constata uma esperada proporcionalidade directa entre a humidade de extrusão e

a retracção linear verde-seco, e indirecta entre estas propriedades e a resistência mecânica à flexão.

Quadro 6.2.9 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C em condições normais das argilas de Vagos

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
VGS3	26,24 ± 0,05	6,02 ± 0,13	89,86 ± 7,97	Castanha
VGS2	21,67 ± 0,15	5,89 ± 0,29	121,74 ± 5,75	Cinza claro
VGS1	24,62	7,51 ± 0,06	112,78 ± 7,39	Cinza escuro

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

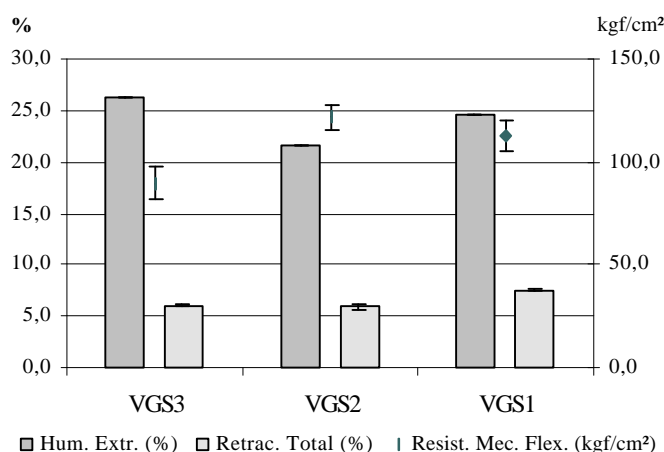


Figura 6.2.12 – Relação entre os valores das propriedades cerâmicas de conformação e após secagem, das argilas do barreiro de Vagos

### . Cozedura

As propriedades da aptidão cerâmica obtidas após cozedura, para a argila VGS3, registaram os valores que se apresentam no quadro 6.2.10 e são projectados na figura 6.2.13.

Verifica-se que as propriedades cerâmicas apresentam uma melhoria significativa com a cozedura entre 800° C e 950° C, atingindo valores bastante elevados no que concerne à resistência mecânica, baixos índices de absorção de água e retracção elevada, aproximando-se das propriedades consignadas aos materiais gresificados. A partir da temperatura cozedura 950 °C, os corpos de prova da argila sofrem uma alteração significativa e as propriedades conferidas decaem consideravelmente a 1100°C, com os provetes a apresentarem deformações piropásticas importantes, traduzidas em empolamentos e fracturas. De realçar também a ocorrência de eflorescências abundantes para a temperatura de cozedura mais baixa, reduzindo-se a sua amplitude para 950°C, acabando por desaparecer para temperaturas mais elevadas.

Para esta argila e, para efeitos comparativos, também foi considerado um ciclo de cozedura com rampa de aquecimento de 1°C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima (875° C). Os resultados mostram que os valores obtidos para ciclos mais lentos

se aproximam dos medidos para temperaturas mais elevadas, em ciclos de cozedura mais rápidos.

Quadro 6.2.10 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VGS3 cozidos a diferentes temperaturas à taxa de aquecimento 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica à Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
800° C	6,30±0,25	152,14 ± 15,13	17,18 ± 0,34	Branças ***	Laranja
875° C	7,67 ± 0,31	241,24 ± 23,02	14,38 ± 0,92	Branças **	Vermelho claro
950° C	10,83 ± 0,27	540,84 ± 36,71	3,53 ± 0,53	Branças *	Vermelho
1025° C	5,41 ± 0,57	157,59 ± 30,88	16,38 ± 1,55	-	Vermelho escuro
1100° C	Os provetes apresentaram defeitos acentuados (empolamentos)				Castanho
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	9,67 ± 0,15	527,38 ± 49,07	5,90 ± 0,70	Branças *	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

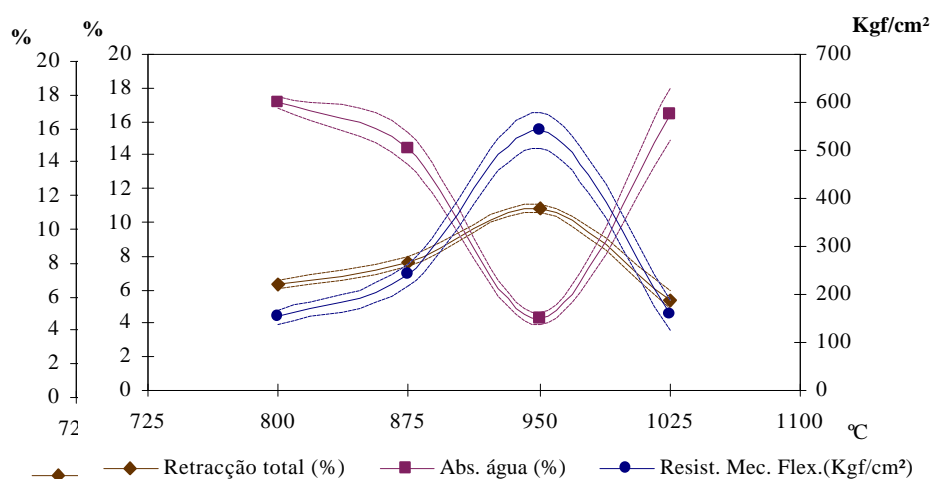


Figura 6.2.13 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas determinados para a argila VGS3 e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, após cozedura à taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Os provetes da argila VGS2 apresentam, após cozedura, as características cerâmicas constantes do quadro 6.2.11 e da figura 6.2.14.

Quadro 6.2.11 - Propriedades cerâmicas dos provetes de argila VGS2 cozidos a diferentes temperaturas à taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica à Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	6,53 ± 0,24	244,92 ± 22,21	11,78 ± 0,23	Branças **	Laranja
950° C	7,33 ± 0,25	220,70 ± 15,83	11,54 ± 0,21	Branças **	Laranja
1025° C	8,34 ± 0,21	212,28 ± 10,03	10,52 ± 0,07	Branças *	Laranja escuro
1100° C	9,90 ± 0,12	249,28 ± 12,37	8,64 ± 0,19	-	Vermelho
1175° C	13,02 ± 0,10	487,91 ± 22,42	3,52 ± 0,33	-	Vermelho escuro

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

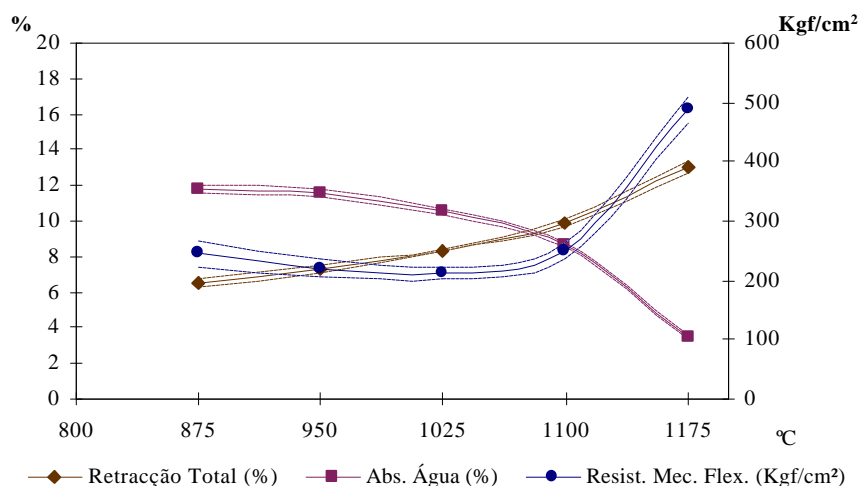


Figura 6.2.14 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas determinados para a argila VGS2 e respectivos desvios padrão, às temperaturas considerada após cozedura com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

A evolução das características cerâmicas da argila VGS2, até à temperatura mais elevada, é crescente relativamente aos valores médios da retracção total e resistência mecânica à flexão, e decrescentes relativamente à absorção de água, com baixos desvios padrão. Salienta-se também a existência de eflorescências, que desaparecem a partir da cozedura à temperatura de 1025° C.

Quadro 6.2.12 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VGS1 cozidos a diferentes temperaturas à taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção com temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	10,95 ± 0,18	416,69 ± 41,55	5,57 ± 0,82	Branças **	Vermelho
1025° C	13,21 ± 0,24	431,34 ± 28,81	1,96 ± 0,23	-	Vermelho
1100° C	11,43 ± 0,42	306,90 ± 69,74	6,98 ± 1,02	-	Vermelho escuro
1175° C	Os provetes apresentaram defeitos pirolásticos acentuados (empolamentos)				Castanho

\* vestigial; \*\*\*\* muito abundante

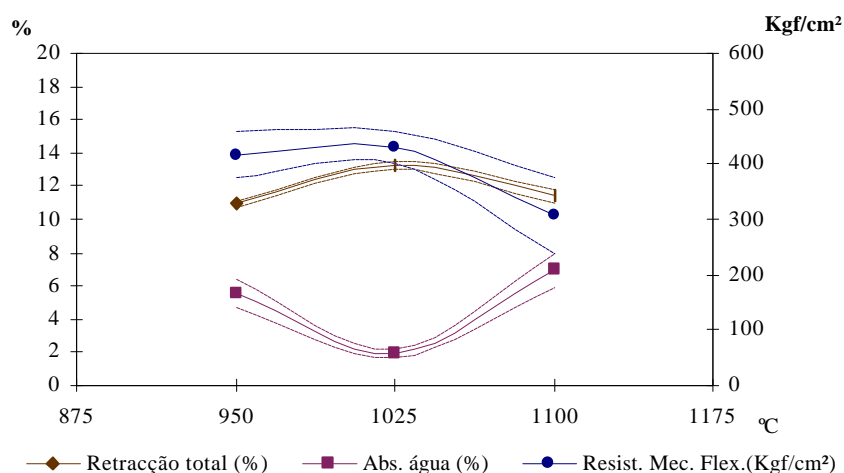
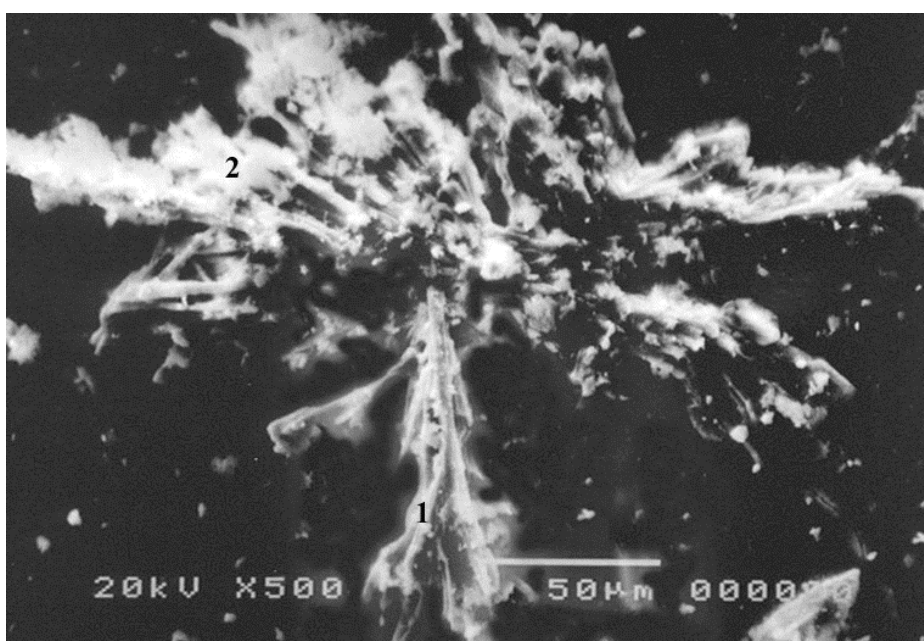


Figura 6.2.15 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas determinados e respectivos desvios padrão da argila VGS1 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Os corpos de prova VGS1 apresentam, para as temperaturas consideradas, indícios de sobrecozedura a partir de 1025° C, materializada pela diminuição da resistência mecânica e da retracção linear e pelo aumento da absorção de água, figura 6.2.15. Nestas argilas também se verificam eflorescências até 1025° C.

As eflorescências que se observam nas argilas de Vagos ocorrem com média amplitude a 800° C e a 850° C, diminuindo a sua expressão a 950° C sendo vestigial a 1025° C na argilas VGS2. Da análise realizada em SEM observam-se que os cristais das eflorescências precipitam com forma acicular e em forma de grão de açúcar, sendo os primeiros de sulfatos de cálcio (gesso/anidrite) e os segundos, com menores quantidades de cálcio e potássio (syngenite(?)), fotografia 6.1.



Fotografia 6.1 - Morfologia das eflorescências obtidas em SEM, observadas após o ensaio de eflorescências nos corpos de prova das argilas VGS3 cozidos a 875° C. Ampliação 500 vezes. 1 – gesso/anidrite; 2- syngenite (?).

#### 6.2.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

A reabsorção de água, após secagem, é uma das causas de defeitos na estrutura do corpo. O quadro 6.2.13 mostra as perdas observadas para provetes sujeitos a humidade relativa de 99% durante 24 horas.

As perdas de resistência mecânica à flexão verificadas por efeito da reabsorção de água em ambiente muito húmido (99% H.R.) são da ordem dos 67% em VGS3, 85% em VGS2 e 83% em VGS1, relativamente aos valores médios dos provetes secos sem reabsorção de água. A reabsorção de água do meio foi elevada, observando-se um aumento de peso significativo para todas as argilas, especialmente para VGS3 que registou um aumento médio de 9,74%; a variação dimensional, traduzida na expansão



que os corpos sofrem com a reabsorção de água, varia entre 0,21% em VGS2 e 0,14% em VGS3.

Quadro 6.2.13 - Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão determinados em provetes secos submetidos a reabsorção de água.

Reabsorção de água (99% de H.R) em 24 horas			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco – reabsorção)	Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )
VGS3	0,14 ± 0,019	9,74 ± 0,70	29,6 ± 9,5
VGS2	0,21 ± 0,054	5,69 ± 0,33	17,9 ± 3,7
VGS1	0,16 ± 0,014	8,02 ± 0,50	19,4 ± 4,8

Os reflexos em toda a amostragem nas cozeduras consideradas, após prévia reabsorção em seco em ambiente com 99% H.R., estão representados nos quadros 6.2.14 e 6.2.15, para VGS2 e VGS1. Nos corpos de prova da argila VGS3, os resultados motivaram a deformação piropiástica com grandes fendas na cozedura a 950° C e a completa ruptura na cozedura a temperaturas superiores.

Quadro 6.2.14 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VGS2 submetido a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,17 ± 0,18	89,02 ± 17,34	12,19 ± 0,11	Branças **
1025° C	8,10 ± 0,17	196,40 ± 19,65	10,68 ± 0,18	Branças **
1100° C	10,12 ± 0,28	249,26 ± 12,37	7,75 ± 0,15	-

\* vestigial; \*\*\*\* muito abundante

A variação das propriedades cerâmicas, obtidos em corpos de prova com e sem reabsorção de água é a seguinte: a retracção total nos corpos com reabsorção e água, após secagem, é semelhante nas temperaturas consideradas; o valor da média da resistência mecânica à flexão dos corpos de prova com reabsorção de água é, a 950° C, 60% do valor que os corpos de prova sem reabsorção de água apresentam, a 1025° C diferem 13% e, a 1100° C, têm valores semelhantes; os valores médios da absorção de água são nas temperaturas mais baixas ligeiramente superiores nos corpos de prova com reabsorção de água após secagem, e ligeiramente superior a 1100° C.

Quadro 6.2.15 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VGS1 submetido a reabsorção de água após secagem, e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica à Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	10,15 ± 0,33	106,12 ± 6,41	5,19 ± 0,59	Branças **
1025° C	11,40 ± 0,19	129,76 ± 20,73	2,55 ± 0,12	Branças **
1100° C	Os provetes apresentaram defeitos piropiásticos acentuados (empolamentos)			

\* vestigial; \*\*\*\* muito abundante

Na argila VGS1 as diferenças são elevadas principalmente na resistência mecânica à flexão entre os corpos de prova com e sem reabsorção de água após secagem. A 950° C a percentagem de quebra da resistência mecânica à flexão é da ordem dos 74,5% enquanto a 1025° C é de 71,2%, observando-se a 1100° C fissuração e deformação piropiástica dos corpos de prova com reabsorção de água após secagem enquanto que nos corpos sem absorção de água a resistência é de 306,9 kgf/cm<sup>2</sup>, quadro 6.2.12. A absorção de água é ligeiramente superior, 0,38% nos provetes sem reabsorção e água após secagem a 950° C e inferior (0,59%) a 1025° C. Os valores da retracção total são ligeiramente inferiores nos provetes com reabsorção de água após secagem. Também se manifestam eflorescências nos provetes submetidos a reabsorção de água e cozidos até à temperatura de 1025° C, tipologicamente semelhantes aos observados nos corpos de prova sem reabsorção de água após secagem.

#### **6.2.1.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Vagos**

A exploração do barreiro de Mano (Vagos) é feita em frente única sem preocupações selectivas dos diferentes níveis de argila. A descobra, por extracção do solo e das areias grosseiras que se sobrepõem à argila, é efectuada previamente, sendo os referidos materiais depositados em zonas contíguas ao barreiro que não serão exploradas.

A granularidade dos níveis amostrados é fina, tendo-se obtido valores de D50 entre 0,2 e 1,1µm. A fracção < 2 µm tem valores de 82,1% em VGS1, 57,3% em VGS2 e 67,2% em VGS3. O diagrama de Winkler indica que as matérias primas VGS estudadas têm qualidades para serem utilizadas no fabrico de telha.

A composição química confirma as características destes materiais. Salienta-se o teor mais elevado de K<sub>2</sub>O relativamente ao teor de Na<sub>2</sub>O confirmando a sua composição ilítica; por outro lado, o menor valor de SiO<sub>2</sub> e o maior de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinados na argila VGS3, traduzem a sua textura mais fina e plasticidade elevada. O teor de Flúor nestas argilas é elevado, variando entre 0,080 na argila VGS2 e 0,160% na argila VGS3. O pH das argilas de Vagos é básico e varia entre os valores 8,69 e 8,96.

A composição mineral é maioritariamente constituída por minerais argilosos e quartzo, pequena percentagem feldspato K. A fracção < 2 µm destas argilas apresenta um carácter essencialmente ilítico. Estão também presentes caulinite e minerais expansivos do tipo esmectite e interestratificados (vermiculite-esmectite e vermiculite-ilite). A ilite tem cristalinidade baixa. O ensaio da superfície específica pelo método do azul de metileno confirma os resultados quantitativos da mineralogia da fracção <2 µm.

A secagem dos corpos de prova preparados com as argilas estudadas deve ser bem controlada, pois apresentam valores médios de humidade no ponto crítico de 13,5%.

As reacções que ocorrem na transformação destas matérias primas indicam que as perdas de massa mais acentuadas são registadas no início da cozedura, principalmente na argila VGS1, que resultam de água adsorvida e da água “zeolítica”. Uma outra perda de massa importante é referente à desidroxilação dos minerais de argilosos. As perdas totais de massa oscilam entre 11% em VGS3 e 5,2% em VGS2.

As reacções identificadas em DSC, além das reacções endotérmicas devidas à eliminação de água adsorvida e “zeolítica” e à desidroxilação dos minerais argilosos, mostram também, a ocorrência de reacções exotérmicas entre 910° C e 925° C, atribuídas quer à formação de uma fase cristalina intermédia do tipo espinela quer à nucleação da mulite. Estas novas fases podem ser observadas na série de difractogramas correspondentes às temperaturas de cozedura consideradas na figura 6.10, para a argila VGS2. A temperatura mais elevada observa-se a formação vestigial de  $\gamma$ -alumina (?).

O início da sinterização na presença de fase líquida, acontece entre 820° C e 850° C com a fase de rearranjo de partículas, verificando-se a segunda fase, solução precipitação, entre 870° C e 880° C. A contracção total resultante da cozedura a 1100°C situa-se, para estas referências, entre 7,5% e 10,5%.

Genericamente pode dizer-se que as argilas de Vagos têm plasticidade média a elevada, sendo na terminologia cerâmica designadas por “argilas gordas”. Na conformação, as argilas que necessitam de mais água de extrusão são as que apresentam a plasticidade mais elevada e os valores dos pontos críticos das curvas de secagem revelam a sensibilidade, relativamente elevada, destes materiais.

Os valores da resistência mecânica à flexão em seco são médios a elevados, tal como os valores da retracção verde-seco.

Na cozedura, a resistência mecânica à flexão é média a elevada, a retracção total apresenta valores altos e a absorção de água indicia baixa porosidade aberta, podendo verificar-se sobrecozedura para temperaturas a partir de 1000° C. A manifestação de eflorescências tem lugar para as temperaturas mais baixas (875° C e 950° C) e são fundamentalmente de gesso/anidrite e syngenite (?), com maior incidência na argila VGS3.

A reabsorção de água após secagem é importante, verificando-se perdas de resistência mecânica entre 67% e 85% e aumentos de peso entre 5 e 10%, relativamente a provetes secos. Na cozedura de corpos de prova sujeitos a reabsorção de água após secagem resultaram valores inferiores de todas as propriedades, ocorrendo inclusivamente a destruição dos provetes a temperaturas inferiores das registadas em provetes sem reabsorção.

A utilização destas argilas deve ser feita em lotes, associadas a componentes menos plásticos. As propriedades observadas a baixas temperaturas de cozedura permitem que sejam utilizadas, quando lotadas, em segmentos da indústria de maior valor acrescentado como no fabrico de telha, pavimento ou mesmo revestimento (tijolo de face à vista) e no fabrico de tijolos portantes (estruturais com furação vertical) explorando, preferencialmente, as suas características de elevada resistência mecânica e baixa absorção de água, que as caracteriza. Outra utilização possível é em agregados de argila expansiva pois naturalmente estas argilas apresentam expansão elevada, nomeadamente a argilas VGS3, anexo 2.

### 6.2.2. Barreiro de Nariz

Nariz é uma povoação situada a SE de Aveiro, incluída na folha dos S.C.E., escala 1:25 000, nº 196 (Vagos).

A geologia da zona é influenciada pela proximidade do contacto unidades cretácicas com o maciço antigo. Os acidentes estruturais (falhas) cuja densidade aumenta com a proximidade do maciço antigo com regeitos são da ordem da dezena de metros, originam geomorfologia irregular que pode ser observada no extracto da Carta Geológica de Portugal, folha 16-C (Vagos), à escala 1:50 000, figura 6.2.16.

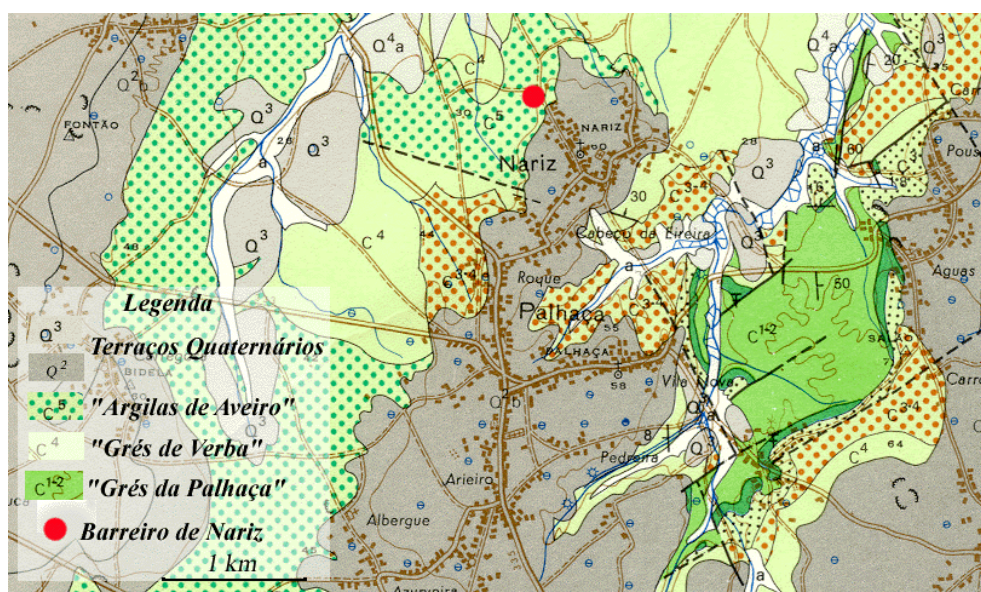


Figura 6.2.16 – Extracto da carta geológica de Portugal, na escala 1:50.000, folha 16 – C (Vagos), da região de Nariz (Barbosa, 1981).

Rocha (1993), no estudo dos testemunhos da sondagem localizada na região de Nariz junto ao depósito de água, não identificou a unidade “Argilas de Aveiro”. Este facto não deverá ser alheio à existência dos acidentes tectónicos existentes na zona.

O barreiro de Nariz situa-se nas proximidades da povoação com o mesmo nome, junto à estrada 585-3 que liga a povoação da Palhaça à cidade de Aveiro. As coordenadas militares relativas ao ponto central são para o meridiano e paralelo, 161,300 km e 397,450 km, respectivamente.

Segundo Barbosa (1985), os níveis que afloram neste barreiro pertencem à base da unidade das “Argilas de Aveiro”. Bernardes (1986) e Bernardes e Corrochano (1987) referem mesmo que os níveis do muro da unidade litostratigráfica “Grés de Verba” já estiveram a descoberto, encontrando-se actualmente cobertos por sedimentos resultantes da ruína do hasteal. A espessura da unidade, quando presente, deverá ser reduzida, da ordem dos 10 a 12 metros, conforme é possível observar no barreiro estudado.

O abandono deste barreiro, por encerramento da fábrica cerâmica proprietária da unidade extractiva, justifica o facto das antigas frentes de exploração não estarem limpas

de vegetação, tendo sido necessária a escavação de um roço transversal à estratificação de modo a descobrir os níveis a amostrar.

Neste barreiro foram identificados e amostrados quatro grandes níveis produtivos amostrados e referenciados como NRZ1, NRZ3, NRZ4 e NRZ5, e cujas espessuras, respectivamente são de > 2 m, 1 m, 1,5 m e 4 metros, figura 6.2.17. Entre os níveis NRZ1 e NRZ3 aflora uma bancada carbonatada, com 1 metro de espessura que foi designada como NRZ2.

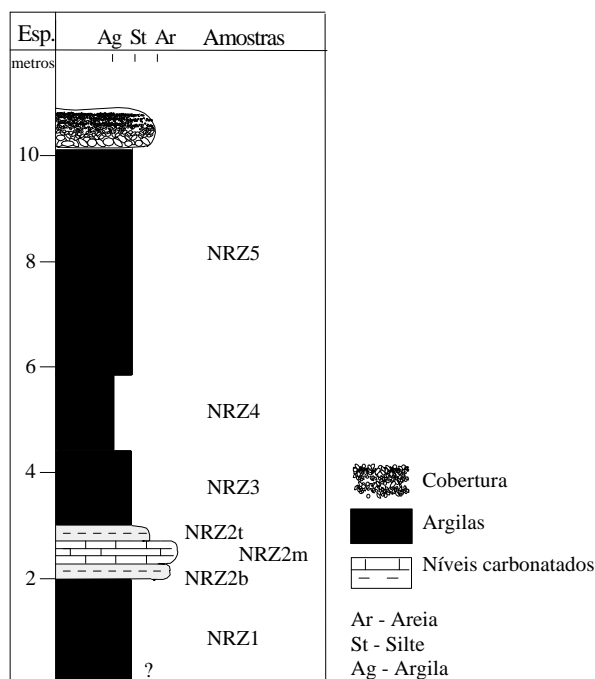


Figura 6.2.17 - Perfil litostratigráfico do barreiro de Nariz

Este nível (NRZ2) não foi objecto de estudo exaustivo, pois constitui uma “bancada” muito dura e rica em carbonatos, facto que constitui forte penalização no âmbito da sua utilização cerâmica. Assim, o estudo deste nível contemplou, apenas, a identificação do cortejo mineral e a análise química da amostra total de 3 sub-níveis, designados como NRZ2b (base), NRZ2m (média) e NRZt (topo).

### 6.2.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Nariz

#### . Análise granulométrica

A granularidade das argilas estudadas é evidenciada na figura 6.2.18. Conjuntamente são projectados os resultados de outras argilas colhidas no mesmo barreiro (designadas como “outros”), que só foram consideradas para controlo da distribuição granulométrica, nas respectivas curvas, figura 6.2.18.

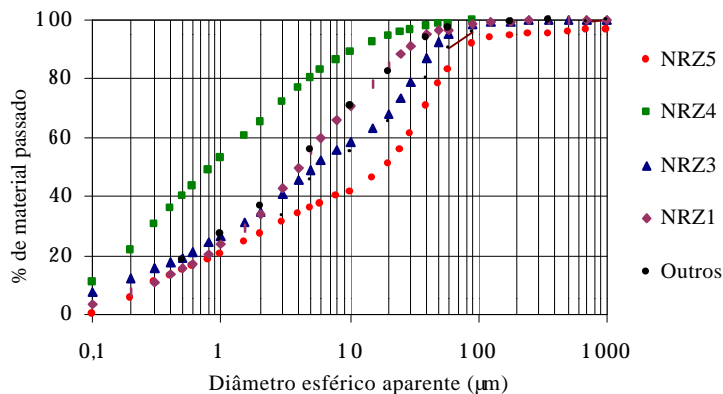


Figura 6.2.18. - Curvas granulométricas das argilas de Nariz

Quadro 6.2.16- Parâmetros granulométricos das argilas de Nariz

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 μm (%)	> 20 mm (%)	2-63 μm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
NRZ5	27,2	24,8	49,0	56,0	16,86	18,96
NRZ4	65,4	29,2	5,5	33,2	1,38	0,85
NRZ3	34,8	33,3	31,9	61,1	4,16	5,26
NRZ1	34,3	50,4	15,3	62,1	3,60	4,02

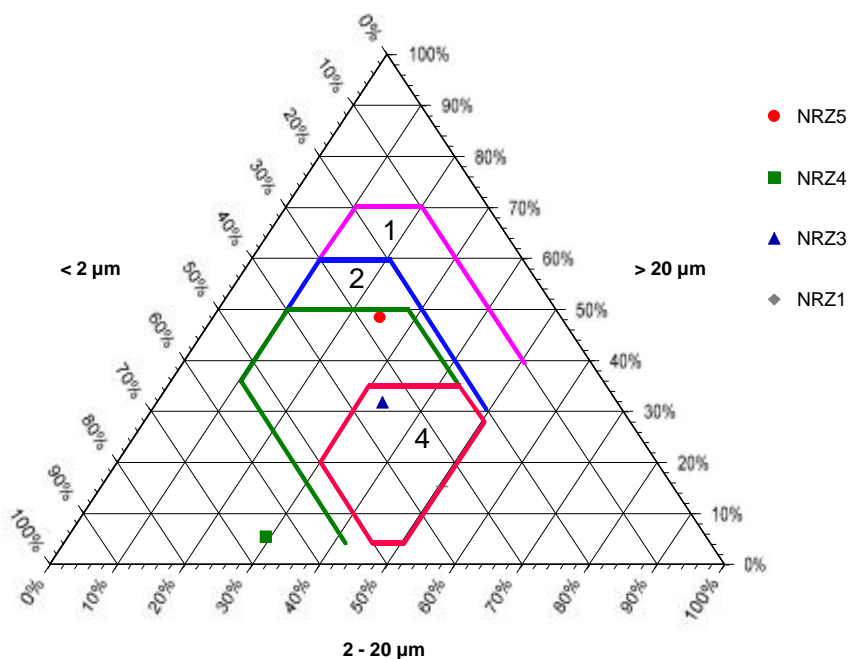


Figura 6.2. -   
 - Tijolo maciço; 2 Tijolo furado; 3 -   
 Telha; 4 -

Os resultados das análises granulométricas, conforme o quadro 6.2.16, indicam que a fracção grosseira (> 63 μm) é superior a 50% para a maioria das amostras, exceptuando o nível superior com 17%. O nível identificado como NRZ4 é o que possui a maior granulometria mais fina, sendo a percentagem de material inferior a 50 μm superior a 65%. Os resultados das análises granulométricas são contudo separados pela bancada carbonatada anteriormente referida. De acordo com a

projecção no diagrama de Winkler, figura 6.2.19, só a referência NRZ4 cai fora dos domínios estabelecidos, por ser constituída maioritariamente por materiais finos. As restantes argilas incluem-se nos domínios da telha e do pavimento, enquanto a referência NRZ1 se situa no limite do campo que engloba as matérias primas com apetência para tijoleira.

### . Composição química

Quadro 6.2.17 - Composição química obtida por FRX dos elementos maiores, e dos elementos menores crómio e vanádio, das argilas do barreiro de Nariz

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	PR (%)	Cr (ppm)	V (ppm)
NRZ5	75,73	12,22	1,70	1,51	0,56	0,93	0,02	0,70	3,57	3,11	44	83
NRZ4	57,38	19,65	6,53	3,19	0,81	0,92	0,03	0,16	4,06	6,50	130	59
NRZ3	70,00	14,54	3,07	2,08	0,63	0,51	0,02	0,37	4,07	3,88	122	78
NRZ1	67,60	16,10	3,54	2,04	0,81	0,63	0,02	0,22	3,98	4,81	61	82

O nível NRZ4 apresenta valores que se afastam dos revelados pelos outros níveis amostrados. De facto, observa-se que possui os valores mais baixos de SiO<sub>2</sub>, CaO e Na<sub>2</sub>O e os valores mais elevados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e PR. Para os restantes óxidos os valores não exibem diferenças significativas. Os teores de crómio e vanádio parecem estar associados à argila mais fina e à mais grosseira, respectivamente.

O teor em flúor destas argilas é de 0,046% em NRZ5, 0,124% em NRZ4, 0,078% em NRZ3 e 0,082% em NRZ1, respectivamente.

Os valores do pH obtidos foram de 9,23, 8,77, 9,30 e 9,35, para NRZ5, NRZ4, NRZ3 e NRZ1, respectivamente.

### . Sais solúveis

Os sais solúveis determinados nas argilas NRZ3 e NRZ1 apresentam os teores mais elevados de cálcio e potássio. Estas argilas encontram-se separadas pelo nível carbonatado (NRZ2). Os teores dos aniões determinados são baixos, não favorecendo a ocorrência de eflorescências devida a sais solúveis nestas matérias primas.

Quadro 6.2.18– Análise química quantitativa de sais solúveis nas argilas de Nariz

Sais Solúveis (%)	NRZ4	NRZ3	NRZ1
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,003	0,014	0,008
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,003	0,005	0,003
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,006	0,008	0,009
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,012	0,015	0,011
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,06	0,01	0,03
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,05	0,01	0,01



## . Composição mineral

e filossilicatos e baixos de feldspato potássico. Ocorrem também outros minerais como -cálcica, calcite e dolomite em teores reduzidos, e teores vestigiais de siderite, zeólitos e pirite.

19- *barreiro de Nariz, tendo em consideração os minerais mais significativos.* < 2m das argilas do

Argilas	Ilite (%)	Esmectite e inter. 10 14 (%)
13	64	
NRZ4	11	18
NRZ3	80	6
	46	39

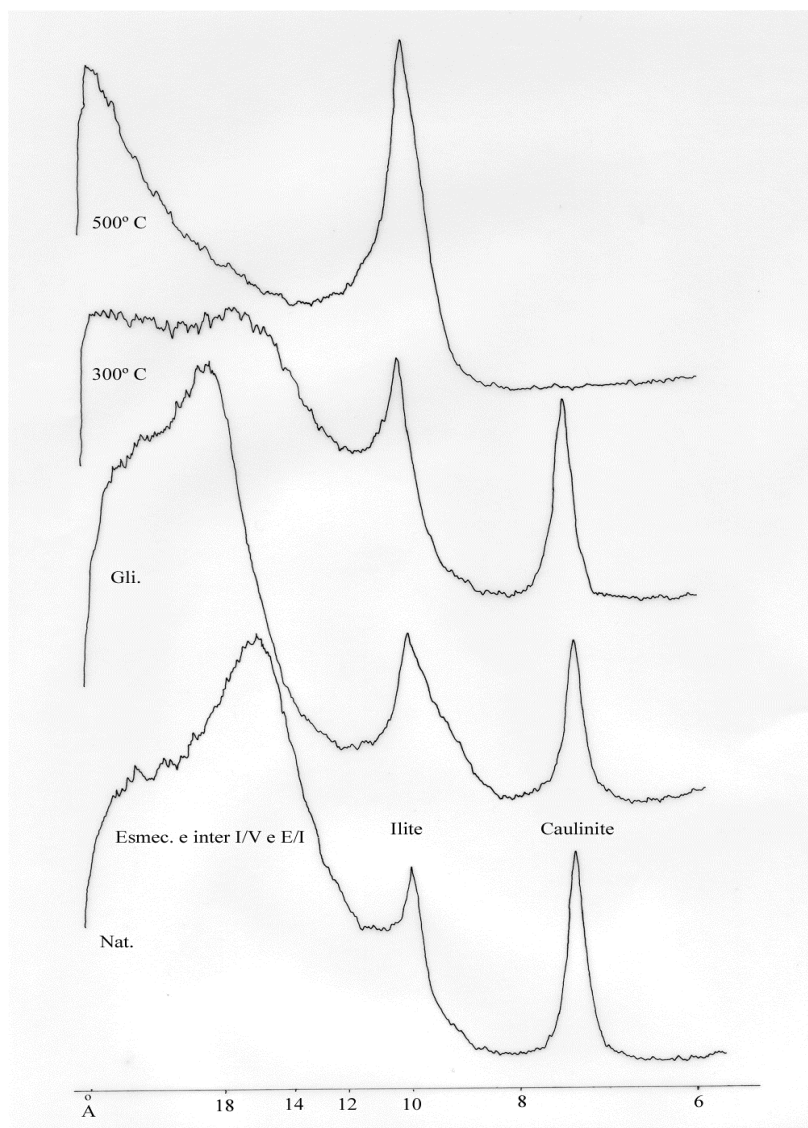
-esmetite e ilite vermiculite

μm revelam um carácter essencialmente é acompanhada por esmetite, predominantemente cálcica, e interestratificados esmetite ilite e vermiculite-

A cristalinidade da ilite, segundo Segonzac (1969), nas argilas de Nariz, é

O nível -se carbonatadas,

da camada. O quartzo é o mineral que apresenta teores mais elevados. Os filossilicatos são menos abundantes, semelhante ao da calcite.



20 Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2m NRZ1, natural, glicolada e aquecida a 300°C e 500° C.

### . Superfície específica aparente

resultados obtidos pela difracção de raios X, indicando maiores teores de fracção argila para a argila NRZ4, coincidentes esmectite e interestratificados, quadro 6.2.20.

20 Superfície específica aparente determinada pela adsorção de Azul de Metileno para as argilas do barreiro de Na

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> )
NRZ5	229,9
	349,0
NRZ3	
NRZ1	283,8

O valor da troca catiónica obtido na fracção argilosa da argila NRZ4, segundo o método do acetato de amónio, foi de 46.49 meq/100g

#### **6.2.2.2. Transformações cerâmicas**

No estudo das transformações das matérias primas colhidas no barreiro de Nariz foram analisadas as transformações termogravimétricas, termodiferenciais (DSC) e o procedimento para a sua construção só foi considerado após a secagem dos provetes destas argilas, e uma segunda efeito.

podem também ser observadas nas curvas termodilatométricas e termogravimétricas, por terem sido realizadas em provetes água “zeolítica” a partir dos registos. Contudo, fica-se sem conhecimento do valor de humidade no ponto crítico e do valor da respectiva retracção.

As transformações térmicas das matérias primas de Nariz podem ser observadas nas figuras 6.2.21, 6.2.22 e 6.2.23, correspondentes a termogramas obtidos para NRZ5. O quadro 6.2.21 apresenta as transformações observadas para o conjunto das argilas analisadas.

Do exame das figuras e do quadro supra citado constata-se até temperaturas de 150° C a 180° C, ocorrem dois estágios de libertação de vapor de adsorvida, e a segunda, a temperatura mais elevada, cerca de 170° C a 180° C, devido à libertação da água “zeolítica”, com perdas totais entre 2,6% e 3% especialmente visíveis nas argilas NRZ5, NRZ4 e NRZ1. A perda de massa para a argila NRZ4 foi estimada em 6%.

A transformação seguinte, atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, é vestigial em todas as argilas. As transformações dos min colapso por desidroxilação dos grupos OH<sup>-</sup>

Atendendo aos termogramas dilatométricos o início da sinterização acontece com 850° C (NRZ5), enquanto a fase de solução precipitação inicia-se a 875° C para a argila NRZ4, texturalmente mais fina e quimicamente mais rica em fundentes. Para as restantes argilas istadas pelos termodilatogramas à temperatura máxima (1100° C) foram 9% para NRZ1 e NRZ3, 11%

Quadro 6.2. – Síntese do comportamento durante a cozedura observado nos termogramas das argilas ntes do barreiro de Nariz

ATG	Reacções	NRZ5		NRZ4		NRZ1*		NRZ1*	
		Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)
Aqueci-mento	Água adsorvida e “zeolítica”	47 – 173	-2,6	55 – 156	-6,0	48 – 128	-3,0	69 – 186	-2,6
	Desidrox. dos hidróxidos Fe	Vest. (300°C)	Vest.	264 - 300	- 0,1	Vest. (300°C)	-	Vest. (300°C)	-
	Água de constituição	453 – 544	-1,8	453 – 572	-2,1	453 – 578	-1,9	459 – 586	-2,8
		647 – 702	-0,4	-	-	-	-	-	-
Decomp. dos carbonatos	784 850	-0,2	-	-	-	Vest.	-	-	
Total			-5,0		-8,2		-4,9		-5,4
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aqueci-mento	Água adsorvida e “zeolítica”	92	Endotérm.	96 200	Endotérm.	77	Endotérm.	88 170	Endotérm.
	Desidrox. de hidróxido Fe	Vest. (315°C)	Endotérm.	Vest. (330°C)	Endotérm.	Vest. (300°C)	Endotérm.	Vest. (300°C)	Endotérm.
	Água de constituição	506 574	Endotérm.	508	Endotérm.	512	Endotérm.	508	Endotérm.
	Decomposi. Carbonatos	750 820	Endotérm.	-	Endotérm.	-	Endotérm.	Vest. (875°C)	Endotérm.
	Fase tipo espinela	923	Exotérm.	914	Exotérm.	922	Exotérm.	921	Exotérm.
	Nucleação de Mulite	Vest. (1020°C)	Exotérm.	Vest. (1010°C)	Exotérm.	Vest. (1020°C)	Exotérm.	Vest. (1005)	Exotérm.
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	Δ dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão
Aqueci.	Quartzo α - quartzo β	573°C	Expans.	573	Expans.	573	Expans.	(vest.) 573	Expans.
	Sinter-rição	Rearranjo de partículas	860	Contrac.	810	Contrac.	840	Contrac.	850
Solução/ precipitação		1000	Contrac.	875	Contrac.	980	Contrac.	980	Contrac.
Arrefe-cimento	Quartzo β - quartzo α	573	Contração	573	Contrac.	573	Contrac.	(vest.)573	Contrac.
Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 8,0		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 11,3		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 9,1		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 9,3	

\*figuras 6.2.21, 6.2.22 e 6.2.23

As reacções que ocorrem nos registos DSC, a temperaturas da ordem de 920° C e 1000° C, são atribuídas, respectivamente, à formação de uma fase cristalina do tipo espinela e à nucleação da mulite. A confirmação da formação e crescimento da fase mulite pode ser observada nos difractogramas da argila NRZ1, na figura 6.2.24, cozida a várias temperaturas, onde se pode observar também a ocorrência de hematite e, a 1025°C, de uma fase do tipo espinela. O desaparecimento dos sinais correspondentes aos filossilicatos e a diminuição progressiva dos feldspatos observa-se à medida que a temperatura sobe. A 1175° C regista-se o aparecimento da fase cristalina γ-alumina (?).

[file NRZ1-term-drx.pdf](#)

*Figura 6.2.21 – Curva termogravimétrica da argila NRZ5, e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

[file NRZ1-term-drx.pdf](#)

*Figura 6.2.22 – Curva termodiferencial (DSC) da argila NRZ5 e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

[file NRZ1-term-drx.pdf](#)

*Figura 6.2.23 – Curva termodilatométrica das argilas NRZ5, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

[file NRZ1-term-drx.pdf](#)

*Figura 6.2.24 – Difractogramas correspondente à argila NRZ1, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al - g-Alumina (?); H-Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

### 6.2.2.3. Propriedades cerâmicas

Os resultados dos ensaios de aptidão cerâmica realizados nas argilas de Nariz são os seguintes:

#### .Limites de consistência

Quadro 6.2.22- *Limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Nariz*

Argilas LL (%)

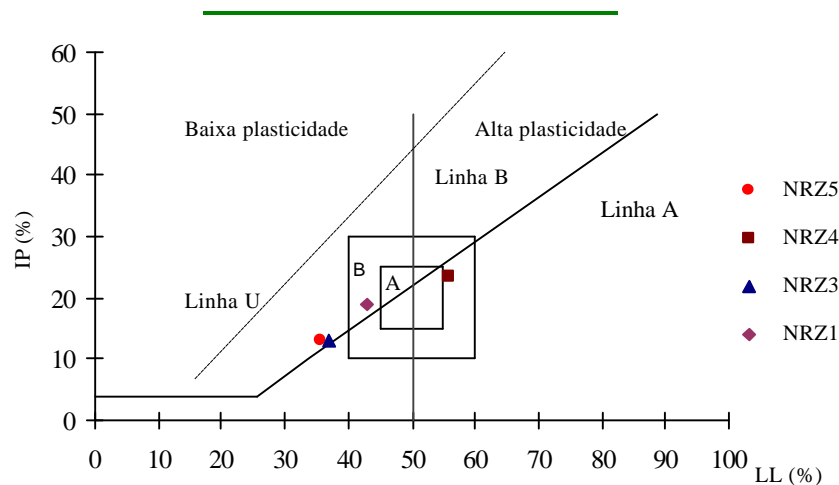


Figura 6.2.25 - Carta de plasticidade das argilas de Nariz com os domínios de Gippini, 1969. A – apetência ótimas para a conformação plástica; B – apetência adequada para conformação plástica.

A argila NRZ4 é a que apresenta maior plasticidade, como se pode verificar da análise do quadro 6.2.22 e da figura 6.2.25, além de possuir também boa apetência à extrusão, tal como a argila NRZ1. As argilas NRZ5 e NRZ3 projectam-se em locais que indicam tratar-se de materiais menos plásticos e com menor facilidade para conformação via plástica.

#### . Conformação e secagem

As características de conformação e propriedades tecnológicas em seco constam do quadro 6.23. Salienta-se a menor percentagem de água necessária à extrusão das argilas NTZ5, NRZ3 e NRZ1 e a maior requerida pela NRZ4. Observa-se uma relação directa entre os valores de retracção e os valores da resistência mecânica à flexão.

Quadro 6.2.23- Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C em condições normais das argilas de Nariz

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
NRZ5	19,61	6,72 ± 0,13	75,21 ± 3,45	Cinza
NRZ4	25,02	7,81 ± 0,20	116,67 ± 9,19	Vermelha escura
NRZ3	20,33	7,12 ± 0,21	106,74 ± 3,97	Cinza
NRZ1	19,72	8,37 ± 0,13	141,63 ± 10,27	Cinza

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

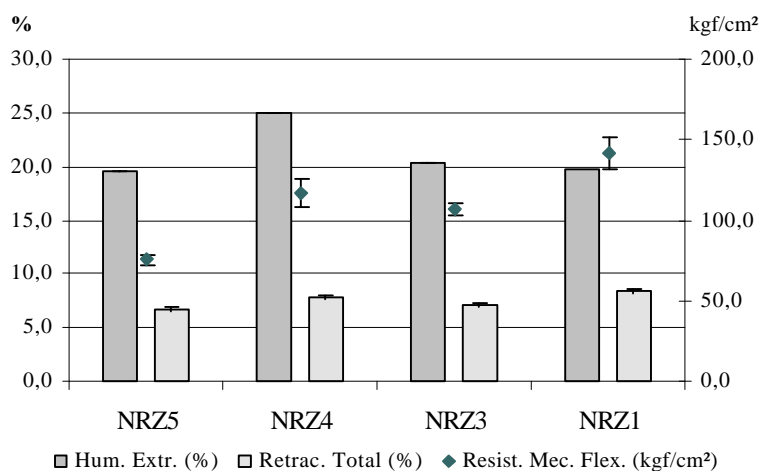


Figura 6.2.26 - Relação entre os valores das propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos provetes das argilas do barreiro de Nariz.

## . Cozedura

Os resultados da cozedura, a várias temperaturas, das argilas de Nariz são apresentados individualmente nos quadros 6.2.24, 6.2.25, 6,2,26 e 6,2,27.

Quadro 6.2.24 - Propriedades cerâmicas da argila NRZ5 avaliados em provetes cozidos a diferentes temperaturas com ciclo de 5°C/min. e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	6,17 ± 0,13	56,02 ± 5,08	16,94 ± 0,17	*brancas	Bege
1025° C	6,32 ± 0,18	55,96 ± 7,45	16,80 ± 0,16	–	Bege escuro
1100° C	8,64 ± 0,23	98,93 ± 4,56	13,35 ± 0,25	–	Vermelho
1175° C	11,74 ± 0,05	202,21 ± 1,22	8,00 ± 1,38	–	Vermelho escuro

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Os valores dos ensaios cerâmicos, efectuados aos corpos de prova da argilas NRZ5, mostram evolução de todos as propriedades cerâmicas desde a temperatura mais baixa (950° C) até à mais elevada considerada (1175° C). Salienta-se os valores de resistência mecânica à flexão e de retracção total, que a 950° C e a 1025° C apresentam valores de resistência mecânica inferiores e menores retracções (ou seja dilatações) relativamente aos valores obtidos nos corpos de prova secos. Os valores de resistência mecânica verificados a 950° C e a 1025° C são considerados relativamente baixos para



estas temperaturas, assim como os valores de absorção de água são elevados e a retracção seco-cozido negativa. A 1100° C e 1175° C os valores das propriedades apresentam nítidas melhorias apesar destas temperaturas serem demasiado elevadas para a tipologia e aplicabilidade destas argilas.

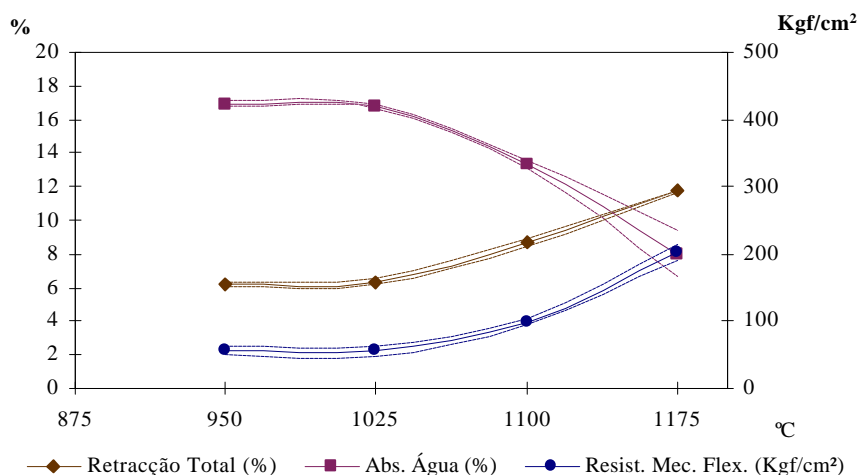


Figura 6.2.27 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas da argila NRZ5 e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima.

Os provetes da argila NRZ4, que foram cozidos segundo os ciclos previamente considerados, apresentaram, mesmo à temperatura mais baixa (800°C), deformações piropoplásticas, empolamentos e fracturação. Por este motivo realizaram-se cozeduras para as duas temperaturas mais baixas (800° C e 875° C) em ciclos de cozedura mais lentos, com rampas de aquecimento de 1°C/minuto e patamar de 1 hora à temperatura máxima. Os resultados registados constam do quadro 6.2.25.

Quadro 6.2.25- Propriedades cerâmicas dos provetes da argila NRZ4 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 1°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kg/cm²)	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
800° C	7,98 ± 0,12	109,36 ± 7,55	13,92 ± 0,23	*brancas	Vermelho
875° C	11,27 ± 0,22	357,58 ± 35,87	5,25 ± 0,40	-	Vermelho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Da análise destes resultados pode-se verificar que a formação de fase vítrea ocorre a temperaturas relativamente baixas, pois a absorção de água a 875° C já indicia uma baixa porosidade aberta, acompanhada pelo aumento significativo da resistência mecânica à flexão e da retracção linear.

Os efeitos da cozedura, segundos os ciclos considerados, nos corpos de prova da argila NRZ3, estão registados nos quadros 6.2.26 e figura 6.2.28.

O valores das propriedades cerâmicas da argila NRZ3 são, no que respeita à resistência mecânica à flexão, elevadas, observando-se contudo uma diminuição, da

temperatura mais baixa para a seguinte, com recuperação registada apenas a 1100° C atingindo valores elevados a 1175° C. Os valores de retracção a 875° C e a 950° C são inferiores aos obtidos em seco, pelo que se observa dilatação, enquanto nas temperaturas seguintes retrai até valores de 11,1% a 1175° C. Os valores de absorção de água diminuem, em média, de 13,6% até 5,3% na gama de temperaturas considerada.

Os resultados constantes nos quadros 6.2.25 e 6.2.26 põem em evidência o efeito diferenciado da velocidade dos ciclos de cozedura.

Quadro 6.2.26- Propriedades cerâmicas dos provetes da argila NRZ3 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	7,46 ± 0,08	171,99 ± 17,78	13,59 ± 0,19	*brancas	Bege
950° C	7,82 ± 0,09	158,08 ± 9,11	13,35 ± 0,08	*brancas	Vermelho claro
1025° C	8,69 ± 0,28	152,25 ± 4,09	12,43 ± 0,10	–	Vermelho
1100° C	11,12 ± 0,25	188,74 ± 10,01	9,18 ± 0,13	–	Vermelho escuro
1175° C	12,75 ± 0,11	367,58 ± 29,13	5,27 ± 0,13	–	Castanho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

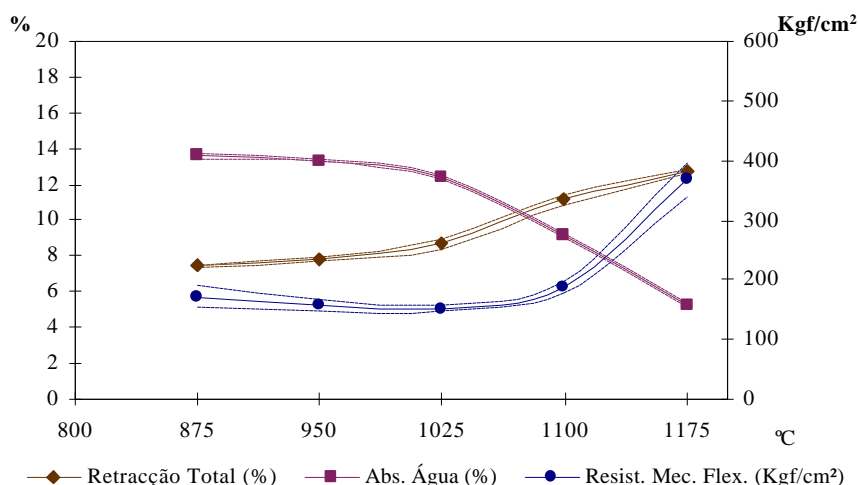


Figura 6.2.28 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas da argila NRZ3 e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

As propriedades cerâmicas da argila NRZ1, após cozedura nas condições referidas, constam no quadro 6.2.27 e figura 6.2.29.

Os valores médios obtidos são, para a resistência mecânica, elevados, evoluindo de 154 kgf/cm<sup>2</sup> até 453,2 kgf/cm<sup>2</sup> desde a temperatura mais baixa até à mais elevada considerada. Os valores de absorção de água também evoluem de 9,8% até 0,40% e a retracção total de 8,7% até 14,4%, não se observando valores de retracção linear seco-cozido negativos, às temperaturas mais baixas, tal como nas outras argilas do barreiro de Nariz.

Quadro 6.2.27- Propriedades cerâmicas da argila NRZ1, avaliados em provetes cozidos a diferentes temperaturas com rampa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	8,66 ± 0,08	154,31 ± 22,20	9,75 ± 0,17	*brancas	Bege
950° C	9,07 ± 0,18	230,23 ± 21,79	8,89 ± 0,23	*brancas	Vermelho claro
1025° C	13,02 ± 0,08	263,04 ± 15,30	7,09 ± 0,36	–	Vermelho
1100° C	13,57 ± 0,06	333,48 ± 22,23	2,92 ± 0,57	–	Vermelho escuro
1175° C	14,41 ± 0,12	453,15 ± 45,16	0,40 ± 0,05	–	Castanho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

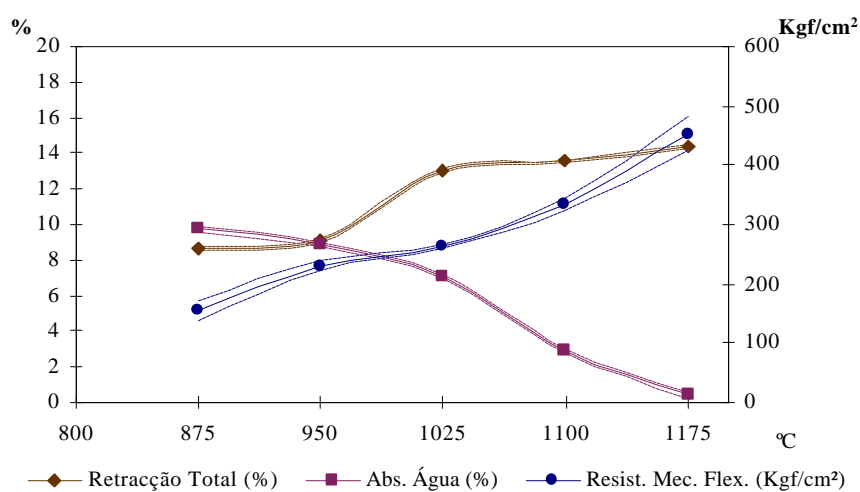
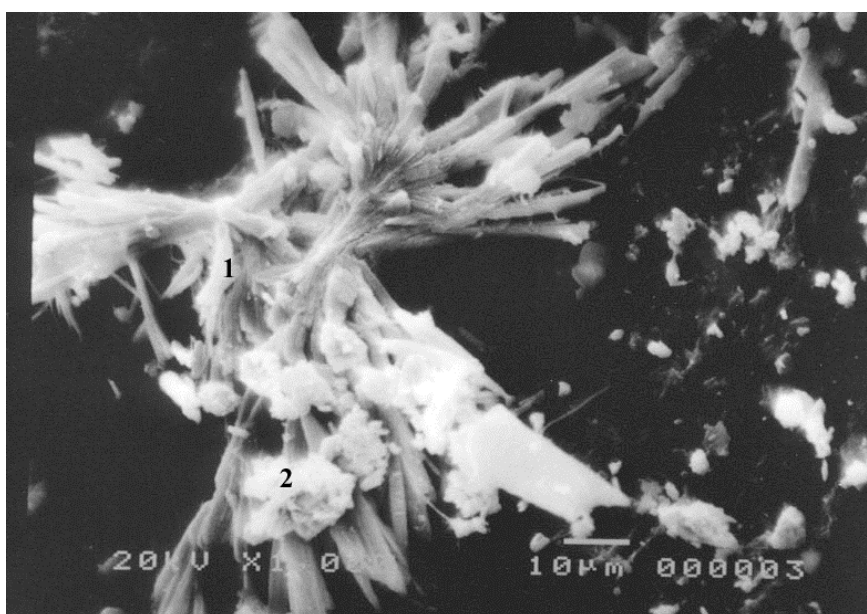


Figura 6.2.29 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas da argila NRZ1, e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de residência à temperatura máxima.



Fotografia 6.2 - Morfologia das eflorescências obtidas em SEM, observadas após o ensaio de eflorescências nos corpos de prova da argila NRZ5 cozidos a 875° C. Ampliação 1000 vezes. 1 – gesso/anidrite; 2- syngenite (?).

As eflorescências observadas nestas argilas são vestigiais a 800° C, 850° C e 950°C, constituídas por cristais de hábito acicular, sulfatos de cálcio (gesso/anidrite) e em menores quantidades por cristais com morfologia sacaróide, sulfatos de cálcio e sódio (syngenite(?)), fotografia 6.2.

#### 6.2.2.4. Propriedades cerâmicas após a reabsorção de água depois da secagem

Os valores das propriedades cerâmicas obtidos, após o ensaio de reabsorção de humidade, são apresentados no quadro 6.2.28. Assim, a argila NRZ4 é a que apresenta a maior expansão e ganho de peso e, conseqüentemente, a que manifesta maior perda de resistência mecânica à flexão, percentualmente superior a 95%. A menor expansão verifica-se na argila NRZ5, assim como o menor aumento de peso, embora as perdas de resistência sejam as menores do barreiro, da ordem de 81%.

Quadro 6.2.28- Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão obtidos em provetes secos e com reabsorção de água das argilas de Nariz.

Reabsorção de água após secagem (99% de H.R).			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco – reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
NRZ5	0,07 ± 0,017	3,80 ± 0,25	14,01 ± 2,38
NRZ4	0,59 ± 0,08	8,10 ± 0,34	1,97 ± 0,49
NRZ3	0,36 ± 0,15	5,44 ± 0,23	15,86 ± 2,49
NRZ1	0,58 ± 0,13	6,59 ± 0,36	8,81 ± 1,59

Como já anteriormente foi referido, a reabsorção de água após secagem pode originar perdas de resistência mecânica e mesmo o aparecimento de fissuração resultantes da absorção diferencial entre o núcleo e a superfície do provete. Estes defeitos, mesmo que eventualmente não sejam revelados nos produtos secos, podem repercutir-se na fase de cozedura.

Quadro 6.2.29 - Propriedades cerâmicas da argila NRZ5 avaliados em provetes cozidos após reabsorção de água depois da secagem, a diferentes temperaturas com taxa e aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	6,14 ± 0,10	60,2 ± 3,01	16,9 ± 0,07	*brancas	Beje
1025° C	6,72 ± 0,23	60,8 ± 7,30	16,86 ± 0,12	-	Beje escuro
1100° C	8,64 ± 0,41	107,2 ± 18,02	13,49 ± 1,15	-	Vermelho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Na argila NRZ5, as diferenças registadas nos quadros 6.2.24 e 6.2.29 são pouco significativas: na retracção os valores médios não diferem em mais de 0,4%; a resistência mecânica à flexão não apresenta grande variação sendo as médias dos corpos de prova sujeitos a reabsorção de água, após secagem, aqueles que apresentam maiores

prova sem reabsorção de água; os valores de absorção de água são semelhantes para as mesmas temperaturas de cozedura.

As argilas NRZ4, cujos provetes apresentam perdas de 95% após reabsorção de água, quando sujeitas a cozedura em ciclos lentos, quadro 6.2.30, só resistem à e deformações pirolásticas.

*Quadro 6.2.30 Propriedades cerâmicas da argila NRZ4 avaliados em provetes cozidos, após reabsorção de água depois da secagem, a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de o à temperatura máxima.*

	<i>Retracção</i>	<i>Resistência Mecânica<sup>2)</sup></i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>	<i>Cor</i>
800° C	11,27 ± 0,10	56,9 ± 13,0	4,39 ± 0,55	*brancas	Vermelho
857° C	Os provetes desfizeram-se a esta temperatura				

*vestigial; \*\*\*\* abundante*

*31 Propriedades cerâmicas da argila NRZ3 avaliados em provetes cozidos a diferentes temperaturas após reabsorção de água depois da secagem à taxa de aquecimento de anutenção à temperatura máxima.*

	<i>Retracção</i>	<i>Resistência Mecânica<sup>2)</sup></i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>	
950° C	7,84 ±	156,8 8,1	± 0,08	* brancas	
1025° C	8,69 ±	151,8 10,1	± 0,1	-	Vermelho
	11,81 0,34	± 18,02	10,21 ±	-	Vermelho escuro

Tal como para as argilas NRZ5, também nas argilas NRZ3 os valores das médias e cozidos à mesma temperatura e com o mesmo ciclo não são significativos, isto é, as traduzidas por perdas de resistência mecânica, aumento da absorção de água ou variação

Os efeitos em provetes sujeitos a reabsorção e água, quadro 6.2.32, relativamente Assim a retracção linear dos corpos cozidos a 950° C é idêntica, mas a 1020° C é 2% -se a destruição por quebra e deformação pirolástica a 1100° C; a sofreram reabsorção de água e 49% inferior na temperatura de cozedura de 1025° C; a secagem, enquanto que na temperatura de 1025 °C a diferença é pequena (0,08%).

Verifica-se, assim, que as quebras verificadas nos corpos de prova cerâmicos resultantes da absorção de água, após secagem, podem ser importantes, dependendo da tipologia, textura e composição das matérias primas argilosas.

E a precipitação de eflorescências mantêm-se nos corpos de prova cozidos após reabsorção de água depois da secagem, nas temperaturas mais baixas de cozedura, e a morfologia dos sais é semelhante à observada nos corpos de prova sem reabsorção de água após secagem.

*Quadro 6.2.32- Propriedades cerâmicas da argila NRZ1 avaliados em provetes cozidos a diferentes temperaturas após reabsorção de água depois da secagem com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima,*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>	<i>Cor</i>
950° C	9,07 ± 0,11	141,2 ± 24,3	9,92 ± 0,23	*brancas	Vermelho claro
1025° C	10,45 ± 0,11	135,5 ± 30,8	7,17 ± 0,58	-	Vermelho
1100° C	Os provetes apresentaram deformação pirolásticas e quebraram				Vermelho escuro

\* vestigial; \*\*\* abundante

#### **6.2.2.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Nariz**

O barreiro de Nariz, à data da visita e colheita da amostragem, encontrava-se abandonado, com as frentes de exploração cobertas por vegetação. A morfologia do barreiro indicava que a exploração se fazia numa frente única, tendo sido, em primeiro exploradas as matérias primas posicionadas superiormente à bancada NRZ2, muito dura e carbonatada e, posteriormente, explorado o nível inferior. Aparentemente os materiais da descubra, fundamentalmente solo, foram colocados em zonas de exploração abandonadas, mas sem preocupação de qualquer recuperação paisagística, em virtude dos montes de entulhos ocorrerem de forma desordenada e não revelarem qualquer afeiçoamento ao relevo tendente à atenuação dos taludes das frentes abandonadas.

A granularidade das argilas do barreiro de Nariz é essencialmente silto-argilosa. A argila mais arenosa é NRZ5, pertencente ao nível superior, com D50 igual a 18,96 µm, enquanto a argila mais fina é NRZ4, com D50 igual a 0,85 µm.

A composição química destas argilas é semelhante, contendo a argila NRZ4, a mais argilosa, teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevado e teor SiO<sub>2</sub> mais baixo. O teor de flúor é relativamente elevado especialmente na argila NRZ4, com 0,124%. O pH destas argilas é básico variando entre 8,77 e 9,35.

A composição mineral tem um carácter essencialmente ílítico, embora também ocorram esmectites e interestratificados esmectite-ilite e vermiculite-ilite. Entre os níveis NRZ1 e NRZ3 aflora um nível endurecido, compacto e mais saliente, de matriz carbonatada.

A transformação térmica destes materiais permite destacar perdas de massa da adsorção e “zeolítica”. A segunda reacção mais importante é referente à desidroxilação intensidade reduzida, nomeadamente a desidroxilação dos compostos de ferro, constatando se também reacções (vestigiais) associadas à decomposição de carbonatos,

O início da sinterização na presença de fase líquida (fase de reorganização de -se a partir de 875° C, na argila a partir de 980° C para as restantes argilas. A argila NRZ5 é aquela em que a sinterização tem início a temperatura mais elevada, 1000° C. O aparecimento das fases cristalinas de -se a partir de 91 exotérmica que assinala a formação de uma fase do tipo espinela e, a partir de 1005° C, também a reacção exotérmica atribuída à nucleação da mulite. Estas novas fases e o  $\gamma$  alumina (?), à temperatura de 1175° C, podem verificar se na série de difractogramas correspondente à argila NRZ1, figura 6.2.24.

das matérias primas e pelo seu comportamento cerâmico pode se inferir que o processo de secagem deve exigir atenção especial, nomeadamente no caso da argila NRZ4, por ser

A plasticidade, segundo os valores obtidos nos limites de consistência e índice de plasticidade, indicia argilas de tipologia diferentes, tendendo as argilas NRZ3 e NRZ5 para a plasticidade baixa, a argila NRZ1 para boa plasticidade

As características cerâmicas mecânicas à flexão superiores a 150 kgf/cm<sup>2</sup> valores baixos, em seco e em cozido. A absorção de água é relativamente elevada nas temperaturas inferiores a 1025° C, 10%, para ciclos de cozedura de 5° C/min e uma hora de patamar. Os corpos de prova da argila NRZ4 deformaram-se nas condições consideradas, optando-lentas, com rampas de 1° C/min. e 1 hora de patamar à temperatura máxima. Os valores intervalo 800° C a 875° C (de 109 kgf/cm<sup>2</sup> <sup>2</sup>, respectivamente), -se uma situação inversa na absorção de 13,9% para 5,3%, aumentando a retracção de 8,0% para 11,3%.

As eflorescências que ocorrem de forma vestigial nas temperaturas mais baixas de cozedura são essencialmente de sulfato de cálcio (gesso/anidrite) e de sulfato de cálcio e potássio (syngenite (?)).

A reabsorção de água após secagem provoca perdas importantes, nomeadamente de resistência mecânica, logo após a reabsorção em meio controlado de 99% H.R. repercutindo-se também após cozedura. Esta situação é tanto mais agravada quanto mais plástica é a argila, provocando a quebra dos provetes. Desta forma, é importante evitar a reabsorção de água depois da fase de secagem, nestas argilas, ou em lotes onde sejam incorporadas.

A utilização das argilas de Nariz como matérias primas para cerâmica de construção poderá não implicar a necessidade de serem lotadas com outras de diferente proveniência. No entanto para segmentos cerâmicos de maior valor acrescentado, como telha, pavimento ou mesmo revestimento (tijolo de face à vista) poderão exigir a incorporação subsidiária de outras matérias primas, no sentido da diminuição dos valores da absorção de água.



### ***Barreiro de Bustos***

A povoação de Bustos situa-se servida por uma intensa mas deficiente rede rodoviária, que é utilizada com grande serem estreitas e o pavimento não estar preparado para o elevado fluxo de tráfego verifica argilosas, ocasiona perturbações e inconvenientes diversos nas populações locais.

Bustos, deverá ser relativamente reduzida. Rocha (1993), na sondagem que estudou, não  
- 20

O relevo é pouco acentuado e a extensão da Aveiro” e dos sedimentos de cobertura não sugerem a existência de falhamentos com desnivelamentos acentuados, figura 6.2.30.

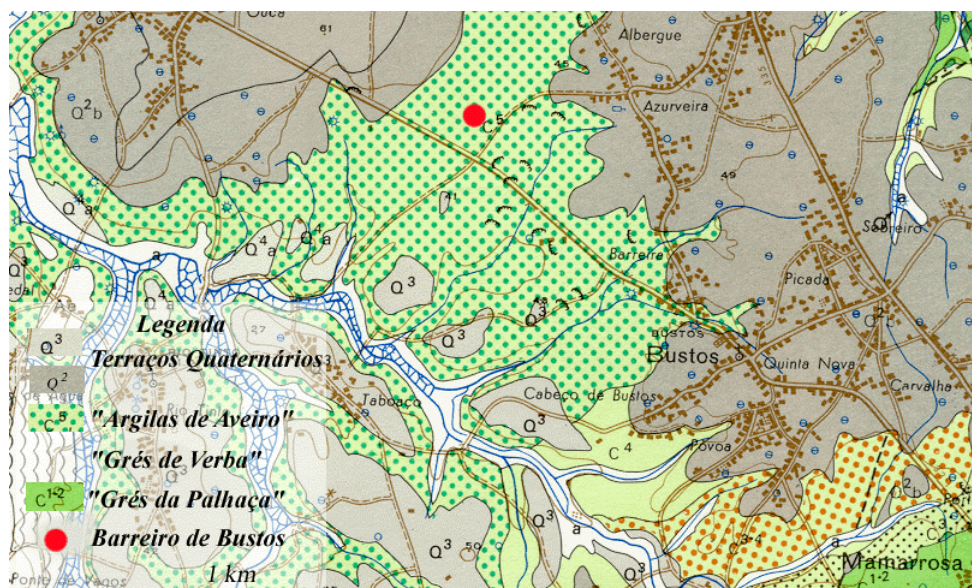


Figura 6.2.30 – Extracto da Carta Geológica de Portugal da região de Bustos, na escala 1:50.000, folha 16 – C Vagos (Barbosa, 1981).

Os barreiros de Bustos situam-se a cerca de 1 km a noroeste da povoação de Bustos. O acesso faz-se pela estrada E.N. 333-1, que liga Anadia a Vagos e as suas coordenadas militares relativas ao ponto central são, para o meridiano e paralelo, de 157,680 km e 394,000 km.

A exploração dos barreiros faz-se em frente única e os sedimentos de cobertura não são, na fase de descoberta, devidamente retirados. Este facto provoca contaminação das argilas exploradas, devido à existência de elevados teores em sais à superfície, onde se encontram por vezes cristais de gesso de dimensão centimétrica.

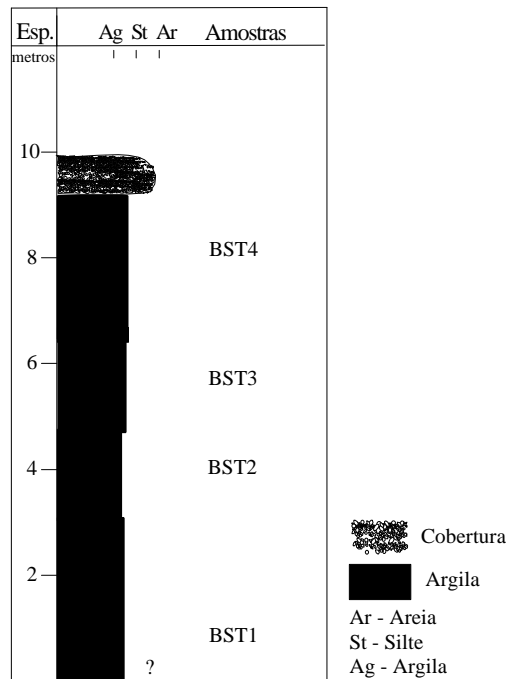


Figura 6.2.31 - Perfil litoestratigráfico do barreiro Bustos-1

Neste barreiro foram identificados e amostrados quatro grandes níveis produtivos, referenciados desde a base como BST1, BST2, BST3 e BST4, figura 6.2.31., com espessuras de > 3 m, 1 m, 1m e 3,5 m.

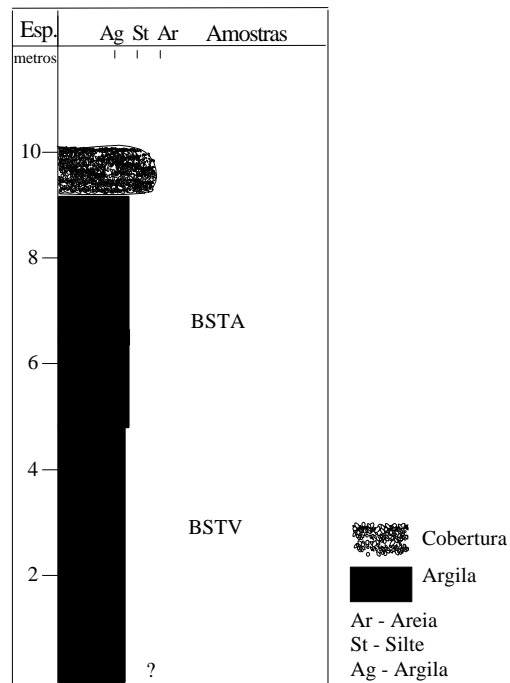


Figura 6.2.32 – Perfil litoestratigráfico do barreiro Bustos-2

Na mesma zona estudou-se outro barreiro situado na proximidade do anterior (distante cerca de 700 metros), onde se identificam dois grandes níveis produtivos, no

qual as referências atribuídas às argilas foram BSTA, com 4 m de espessura, e BSTV, com mais de 4,5 metros de espessura, figura 6.2.32.

Note-se que os níveis amostrados têm, no barreiro Bustos-2, uma espessura maior relativamente ao barreiro Bustos-1, pois o nível designado como BSTA no barreiro Bustos-2, denominado localmente como barro azul, engloba dois níveis de argila; BST4 e BST3 do barreiro Bustos-1. Contudo, apresenta a ocorrência de carbonatos, (constatada no local pelo efeito de efervescência provocada pelo ácido clorídrico diluído, a frio). As argilas BST2 e BST1 correspondem ao nível referenciado como BSTV, conhecido no barreiro como barro vermelho de Bustos.

### 6.2.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Bustos

#### . Granulometria

A composição textural das argilas dos barreiros de Bustos demonstra grandes semelhanças, apresentando um fuso com uma estreita dispersão, figura 6.29. A fracção <2  $\mu\text{m}$  é dominante em todas as argilas estudadas, apresentando uma frequência acima de 70%. O resíduo no peneiro 63  $\mu\text{m}$  é muito reduzido, observando-se que o maior valor do resíduo acontece na argila BST2, com 0,26%.

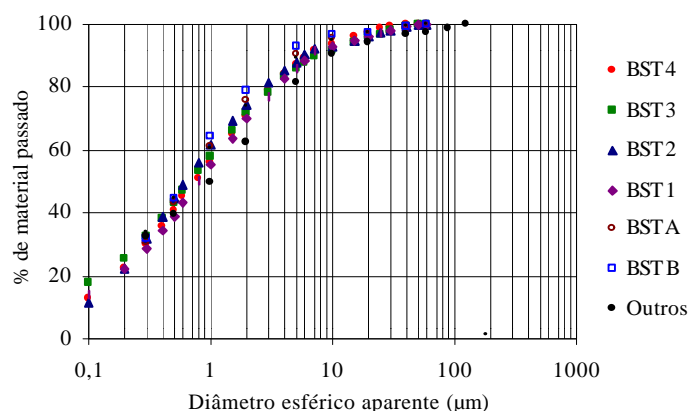


Figura 6.2.33 - Curvas granulométricas das argilas de Bustos

Quadro 6.2.33 - Parâmetros granulométricos das argilas de Bustos

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 $\mu\text{m}$ (%)	> 20 mm (%)	2-63 $\mu\text{m}$ (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
BST4	70,79	26,52	2,71	29,05	0,16	0,76
BST3	71,67	24,39	3,94	28,29	0,04	0,69
BST2	74,51	21,42	4,07	25,23	0,26	0,62
BST1	69,76	26,22	4,02	30,04	0,20	0,79
BSTA	75,50	20,52	3,98	24,43	0,10	0,65
BSTV	74,03	21,97	4,00	25,81	0,20	0,63

A projecção dos parâmetros granulométricos das argilas de Bustos no diagrama de Winkler, figura 6.2.35, não se enquadra dentro de nenhum dos campos relativos aos cerâmicos de construção com conformação por extrusão, pressupostos pelo diagrama. Indica, no entanto, que a fracção <2 µm é a mais importante, devendo por isso, as argilas de Bustos ser consideradas como argilas plásticas importantes para a formulação de lotes.

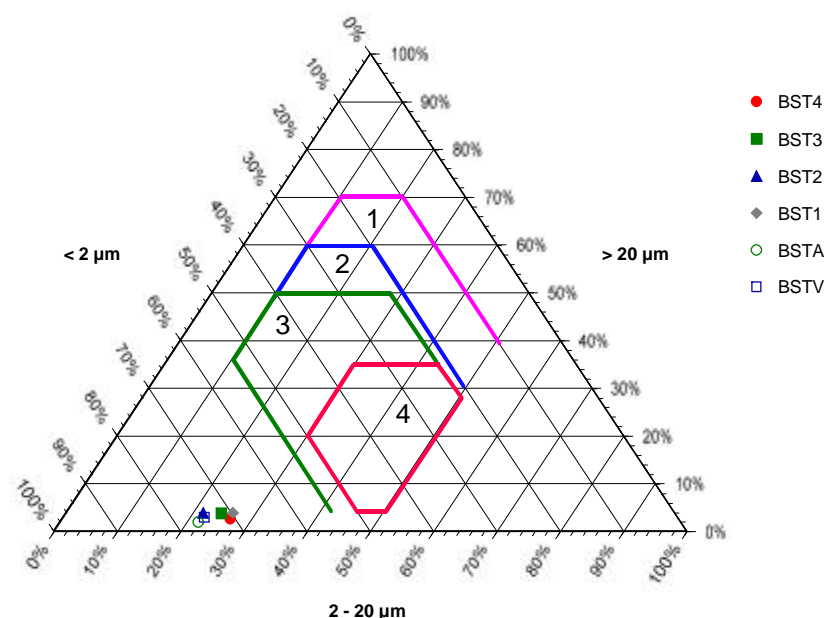


Figura 6.2.34 – Diagrama de Winkler das argilas de Bustos. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira

### . Composição química

A composição química, constante do quadro 6.2.34, revela que os teores de óxido de potássio,  $K_2O$  são relativamente mais elevados que os de sódio,  $Na_2O$  e cálcio,  $CaO$ , o que conjuntamente com a elevada percentagem de óxidos de ferro,  $Fe_2O_3$  e magnésio,  $MgO$ , perspectiva refractaridade baixa para as argilas de Bustos.

Quadro 6.2.34- Composição química obtida por FRX dos elementos maiores das argilas do barreiro de Bustos

Argilas	$SiO_2$ (%)	$Al_2O_3$ (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$MgO$ (%)	$TiO_2$ (%)	$CaO$ (%)	$MnO$ (%)	$Na_2O$ (%)	$K_2O$ (%)	$P_2O_5$ (%)	PR (%)
BST4	56,97	20,11	6,38	2,13	0,80	0,75	0,02	0,44	5,69	-	6,25
BST3	56,15	19,95	6,09	2,50	0,71	0,78	0,02	0,47	6,76	-	5,99
BST2	52,51	20,40	8,37	3,27	0,73	1,02	0,03	0,51	6,35	0,11	6,53
BST1	54,03	20,87	6,27	2,43	0,73	0,92	0,02	0,72	6,66	-	6,73
BSTA	54,81	18,58	5,98	2,40	0,78	0,77	0,02	0,11	3,51	0,03	10,63
BSTV	53,79	14,29	7,56	2,93	0,82	0,69	0,03	0,13	4,29	0,05	9,26
BST2 (<2µm)	49,3	23,5	9,3	4,5	1,9	2,2	1,6	0,7	3,0	1,5	4,00

As informações da composição da fracção <2 µm de argila BST2 indicam, relativamente à amostra total, um aumento de praticamente todos os óxidos. A diminuição regista-se no valor de SiO<sub>2</sub> e de K<sub>2</sub>O, motivada pela maior presença de quartzo e feldspato K na fracção total. Destaca-se o valor elevado de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nesta fracção, associado à ocorrência de matéria orgânica, que deverá apresentar-se no estado coloidal.

Os elementos menores determinados estão contidos no Quadro 6.2.34.1. Salienta-se a relação directa entre o teores em Cr e V e a percentagem de fracção inferior a 2 µm das argilas de Bustos.

*Quadro 6.2.34.1-Composição química obtida por FRX de elementos menores crómio e vanádio das argilas do barreiro de Bustos.*

<i>Argilas</i>	<i>Cr (ppm)</i>	<i>V (ppm)</i>
BST4	84	62
BST3	91	53
BST2	89	57
BST1	76	55

O teor em flúor destas argilas é de 0,110%, 0,118%, 0,108% e 0,104% em BST4, BST3, BST2 e BST1.

O pH destas argilas é básico, com valores de 8,54, 8,88, 8,72 e 8,93, em BST4, BST3, BST2 e BST1.

### **Sais solúveis**

Os valores obtidos na determinação de sais solúveis indicam que estas matérias primas não favorecem a ocorrência de eflorescências, quadro 6.2.35.

*Quadro 6.2.35 – Análise química quantitativa de sais solúveis nas argilas de Bustos*

<i>Sais Solúveis (%)</i>	<i>BST3</i>	<i>BST1</i>
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,006	0,007
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,004	0,003
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,048	0,050
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,009	0,007
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,07	0,04
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,04	0,03

### **. Composição mineral**

A leitura dos difractogramas de raios X da amostra total, permitiu concluir que os minerais dominantes são o quartzo e minerais argilosos. Em quantidades reduzidas regista-se a ocorrência de feldspatos, enquanto a anatase, dolomite, opala c/ct, siderite,

zeólitos e gesso/anidrite são vestigiais, revelando-se apenas através dos picos específicos de máxima intensidade, mas podendo contribuir, no entanto, para o eventual aparecimento de eflorescências apesar da reduzida concentração de sulfatos.

A fracção < 2 µm revelou que os minerais expansivos são os dominantes, diminuindo a sua percentagem relativa para o topo do barreiro. A ilite é o segundo mineral argiloso mais abundante.

Os minerais expansivos presentes são a esmectite e interestratificados 10 - 14Å do tipo ilite/vermiculite e ilite/esmectite, como se conclui dos difractogramas correspondentes ao conjunto de tratamentos a que foram submetidos os agregados orientados da fracção <2 µm, conforme exemplificado na figura 6.2.35 para a argila BST2.

Quadro 6.2.36- Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção <2µm das argilas de Bustos.

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite e Interest.10-14 <sup>+</sup> (%)
BST4	23	25	52
BST3	15	22	63
BST2	10	12	79
BST1	12	11	79
BSTA	**	**	***
BSTV	**	**	***

<sup>+</sup>interestratificados do tipo ilite-esmectite e ilite-vermiculite  
\* vestigial; \*\*\* abundante

Os perfis dos máximos de difracção específicos dos minerais argilosos permitem também inferir, atendendo à forma de determinação dos índices de cristalinidade para a ilite, segundo Segonzac (1969), e para a esmectite, segundo Thorez (1974), que a cristalinidade destes minerais é baixa, não sendo alheio a este facto a presença de interestratificados em que participam estas espécies minerais.

Os catiões que ocupam os espaços entre camadas estruturais dos minerais expansivos, atendendo à posição das reflexões próximo dos 14Å, indiciam principalmente a presença de alcalino-terrosos, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, aliás de acordo com os resultados da FRX da fracção <2 µm obtidos para a argila BST2, quadro 6.2.34, que revelam percentagens mais elevadas de CaO e MgO nesta fracção.

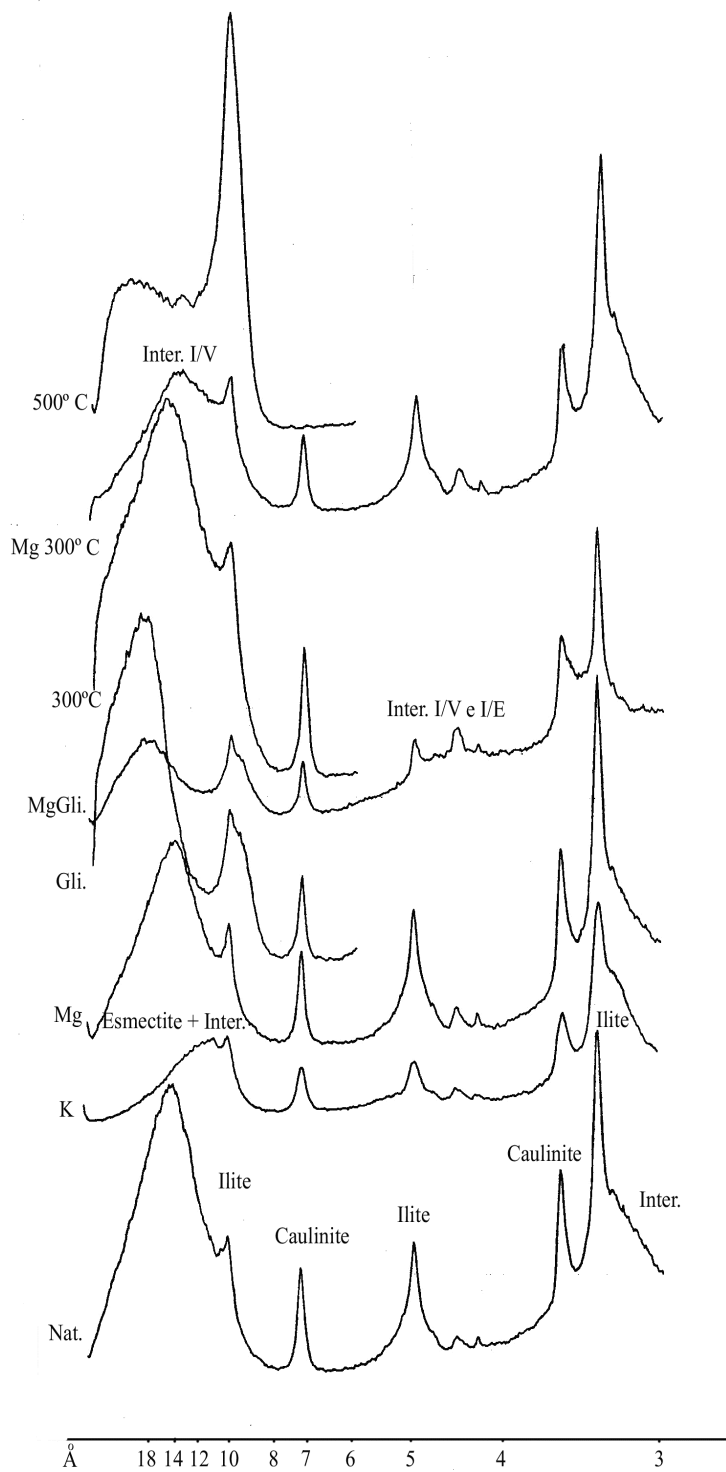


Figura 6.2.35 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <math><2\mu\text{m}</math> da argila BST2, Nat. - natural; K - saturada com potássio; Mg - saturada com magnésio; Gli. - glicolada natural; Gli.Mg - glicolada e saturada com magnésio; Mg.300° C – glicolada, saturada com magnésio e aquecida a 300° C; Mg-500° C – saturada com magnésio e aquecida a 500° C; Inter I/V e I/E – interestratificados do tipo ilite/vermiculite e ilite/esmectite

### . Superfície específica aparente

Os valores da superfície específica aparente, determinados por adsorção de azul de metileno, nas argilas de Bustos, são apresentados no quadro 6.2.37.

Quadro 6.2.37 - Valores da superfície específica aparente determinada pelo ensaio de adsorção de Azul de Metileno nas argilas de Bustos

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
BST4	452,3
BST3	539,8
BST2	550,0
BST1	527,7

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

Os valores obtidos reflectem a relação entre a granularidade fina e a mineralogia, que apresenta teores em esmectite relativamente elevados.

### 6.2.3.2. Transformações cerâmicas

#### . Secagem

As curvas de secagem das argilas de Bustos evidenciam traçados que se afastam um pouco das curvas de secagem de características normais, em que os segmentos iniciais das curvas são rectilíneos. Como se verifica da projecção das curvas de secagem dos três corpos de prova da argilas BST2, figura 6.2.36, as curvas são praticamente coincidentes, exibindo uma curvatura pronunciada.

Por este facto optou-se, nesta situação, pela projecção de duas rectas. Uma reflectindo a atitude da fase inicial de secagem (evolução gasosa da água livre) e a outra revelando o início da evolução gasosa da água adsorvida, simultaneamente com a água livre. Esta segunda recta foi então prolongada até à intersecção com o eixo dos yy (% água), definindo o ponto crítico que, pelo seu valor, revela as dificuldades de secagem desta matéria prima.

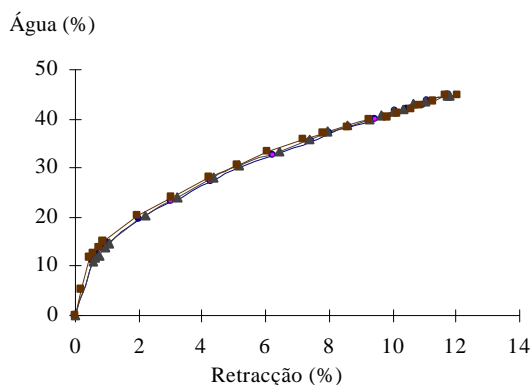


Figura 6.2.36 – Curvas de secagem de três corpos de prova da argila BST2



O resultado da média e do desvio padrão dos pontos críticos das rectas de correlação são apresentados no quadro 6.2.38.

O efeito do arco obtido no período inicial de secagem e a obtenção da recta dos mínimos quadrados para identificação do ponto crítico de secagem, pode originar erros por excesso. Assim, a determinação do ponto crítico deve ser ponderada, considerando a segunda recta, em conformidade com a representação constante figura 6.2.37.

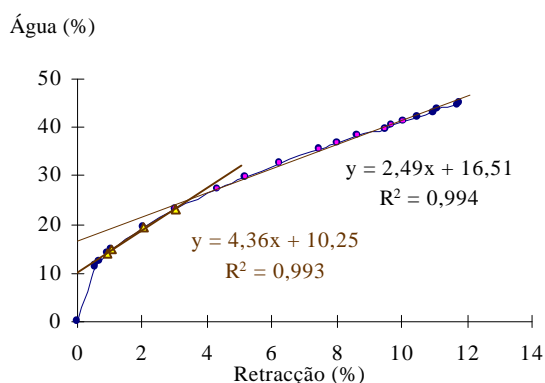


Figura 6.2.37– Rectas de correlação da curva de secagem de um corpo de prova da argila BST2

No controlo da secagem os valores resultantes da segunda recta são os mais importantes, pois é após se atingir a humidade do ponto crítico que a secagem pode ser acelerada, sem causar os defeitos originados por ciclos de secagem rápidos para valores de humidade elevados no corpo.

Quadro 6.2.38 – Parâmetros obtidos das rectas de correlação das curva de secagem das argilas de Bustos

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
BST4	11,24 ± 0,80	0,59 ± 0,05
BST3	10,68 ± 0,32	0,42 ± 0,02
BST2	10,01 ± 0,21	0,48 ± 0,06
BST1	12,62 ± 0,03	0,76 ± 0,03

A média dos valores dos pontos críticos é baixa, o que pressupõe a necessidade de secagens lentas e controladas.

### .Cozedura

As reacções térmicas que ocorrem nas argilas BST4 e BST1, cujos termogramas gravimétrico e diferencial estão representados nas figuras 6.2.38, 6.2.39, 6.2.40 e 6.2.41 e a síntese do, comportamento das argilas de Bustos, durante a cozedura consta no quadro 6.2.39.

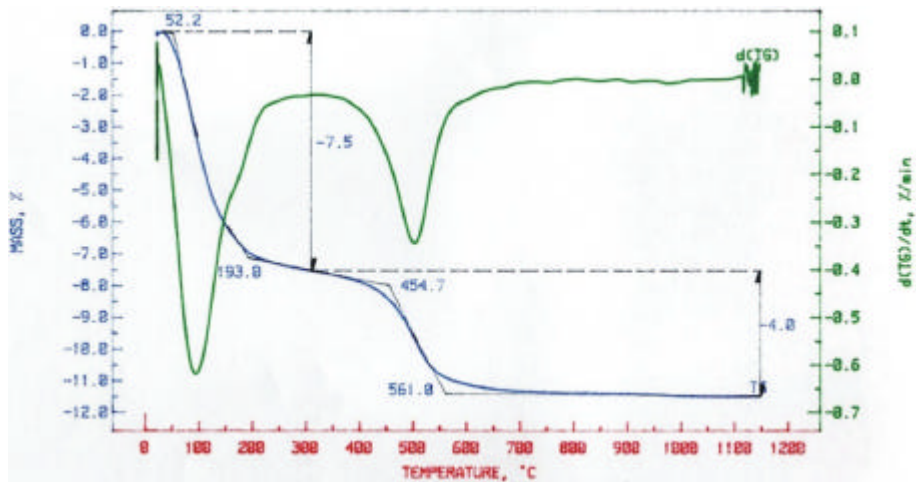


Figura 6.2.38 – Curva termogravimétrica da argila BST4 e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

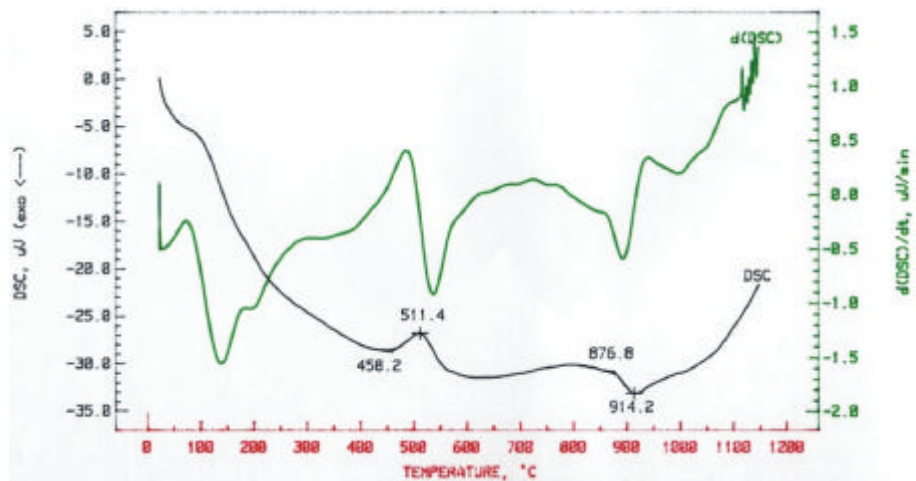


Figura 6.2.39 – Curva termodiferencial(DSC) da argila BST4 e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

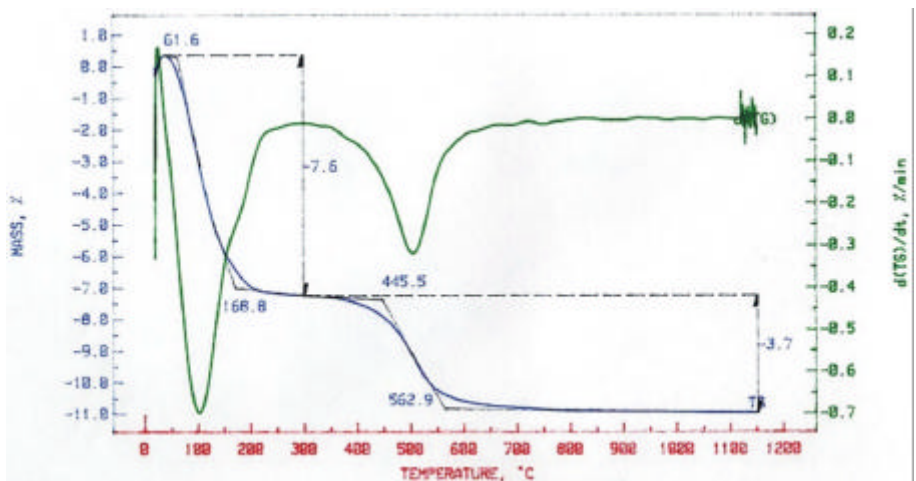


Figura 6.2.40 – Curva termogravimétrica da argila BST1e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

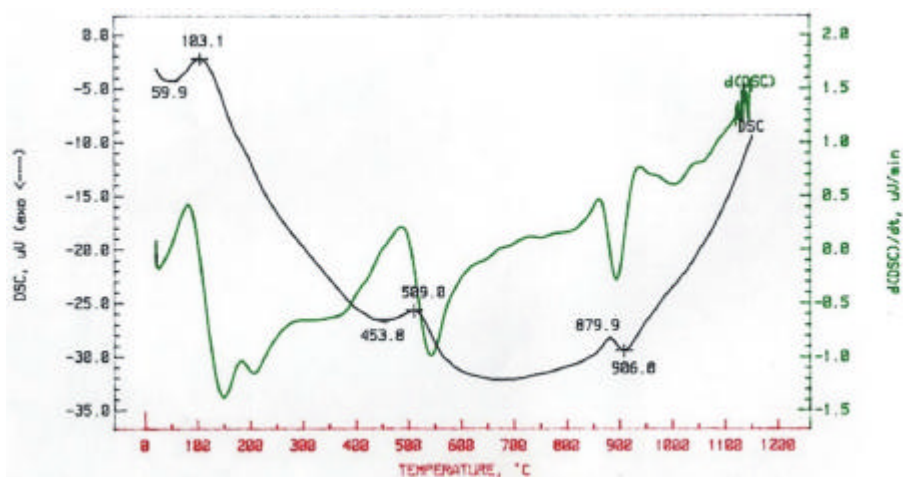


Figura 6.2.41 – Curva termodiferencial (DSC) da argila BST1 e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

Quadro 6.2.39 – Síntese do comportamento durante a cozedura observado nos termogramas das argilas provenientes do barreiro de Bustos

		BST4*		BST3		BST2		BST1*	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	52 – 193	-7,5	55 – 163	-8,2	61 - 170	-8,6	62 – 169	-7,6
	Desidroxilação hidróxidos Fe	-	-	-	-	Vest. (280°C)	-	Vest. (300°C)	-
	Água de constituição	455 – 561	-4,0	439 – 541	-2,3	447 – 570	-3,4	446 – 563	-3,7
	Decomposição dos carbonatos	-	-	Vest. (800°C)	-	-	-	-	-
	Total		-11,5		-10,5		-12,0		-11,3
DSC	Reacções	Temperat (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	104 205	Endotérm.	102 205	Endotérm.	104 210	Endotérm.	103 205	Endotérm.
	Desidroxilação hidróxidos Fe	Vest. (315°C)	Endotérm.	Vest. (320°C)	Endotérm.	Vest. (300°C)	Endotérm.	Vest. (300°C)	Endotérm.
	Água de constituição	511	Endotérm.	508	Endotérm.	514	Endotérm.	509	Endotérm.
	Decomposição dos carbonatos	-	Endotérm.	Vest. (800°C)	Endotérm.	Vest. (820°C)	Endotérm.	Vest. (760, 820°C)	Endotérm.
	Fase tipo espinela	914	Exotérm.	910	Exotérm.	909	Exotérm.	906	Exotérm.
	Nucleação da Mulite	Vest. (1000°C)	Exotérm.	Vest. (1000°C)	Exotérm.	Vest. (1000°C)	Exotérm.	Vest. (1010°C)	Exotérm.

\*figuras 6.2.38, 6.2.39, 6.2.40 e 6.2.41

**Nota:** Não se realizaram dilatometrias nem difracção de raios X a diferentes temperaturas da cozedura para as argilas colhidas no barreiro de Bustos, devido à observação após cozedura dos corpos de prova preparados para caracterização cerâmica, que apresentavam deformação pirolástica, empolamentos e fissuração.

As informações obtidas das análises térmicas, diferencial e gravimétrica, revelam que a evolução gasosa de água de adsorção e “zeolítica” tem registos importantes até aos 200° C, com perdas de massa entre 7,5% e 8,2%, marcadas por reacções endotérmicas. A

desidroxilação dos compostos de ferro também é expressa, apesar de forma vestigial, nos dois tipos de análise térmica, entre as temperaturas 300° C e 320° C.

Os registos atribuídos à desidroxilação relativos aos minerais argilosos ocorrem entre as temperaturas 439° C e 570° C, com perdas de massa entre 2,3% e 4,0%. Observam-se também, nestes registos, ainda que com carácter vestigial, a ocorrência da reacção endotérmica entre as temperaturas 800° C e 820° C atribuída à presença de carbonatos de cálcio. Na argila BST1, o duplete que ocorre a 760° C e a 820° C sugere a presença vestigial de dolomite.

Com expressão principal nas curvas termodiferenciais observa-se, a 910° C, uma reacção exotérmica correspondente à formação de uma fase cristalina do tipo espinela e a 1000° C a nucleação da fase mulite, de modo similar ao observado nos termogramas das argilas VGS2 e NRZ1, nos quais foram confirmadas estas fases cristalinas por DRX.

### 6.2.3.3. *Propriedades cerâmicas*

As argilas do barreiro de Bustos apresentam as seguintes propriedades cerâmicas:

#### . **Limites de Consistência**

O resultado da projecção dos valores dos limites de consistência de Atterberg, quadro 6.2.40 e figura 6.2.42, mostra que as argilas de Bustos têm plasticidade elevada e afinidade com matéria orgânica coloidal (revelada pela zona que ocupam relativamente à linha A). A apetência à conformação é boa, não obstante três das argilas (BST3, BST2 e BST1) caírem fora da área A, sugerindo a necessidade de lotação com outras matérias primas “magras”, pelo menos para a conformação por extrusão.

*Quadro 6.2.40 - Limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Bustos*

<i>Argilas</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>
BST4	52,1	33,4	18,7
BST3	62,3	36,4	25,9
BST2	67	40,5	26,5
BST1	62,6	32,2	30,4
BSTA	43,8	24,5	19,3
BSTV	59,9	35,1	24,8

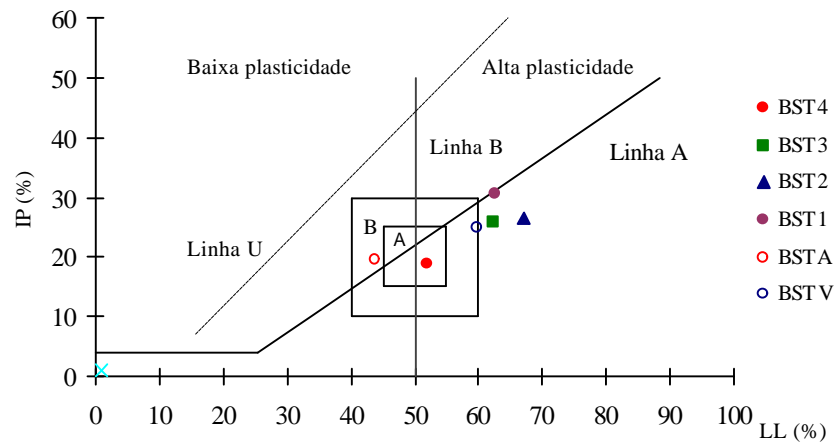


Figura 6.2.42- Carta de plasticidade das argilas de Bustos com os domínios de Gippini, (1969). A – óptimo para conformação plástica; B – adequado para conformação plástica.

### .Conformação e secagem

Os valores obtidos na extrusão e secagem de corpos de prova das argilas de Bustos, quadro 6.2.41 e figura 6.2.43, no que concerne à humidade de extrusão, retracção linear e resistência mecânica são elevados.

Quadro 6.2.41 - Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C em condições normais das argilas de Bustos

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
BST4	29,14	9,67 ± 0,11	138,14 ± 11,52	Castanho
BST3	27,08	9,53 ± 0,10	137,12 ± 10,91	Cinza escuro
BST2	27,07	8,22 ± 0,14	161,34 ± 12,44	Vermelho escuro
BST1	29,23	9,94 ± 0,19	145,75 ± 13,31	Cinza escuro
BSTV	25,97	8,49 ± 0,14	112,35 ± 6,31	Vermelho escuro

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

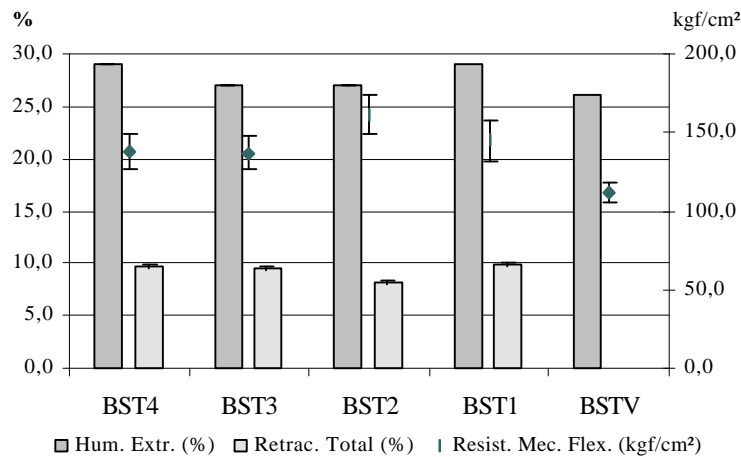


Figura 6.2.43 - Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos provetes das argilas do barreiro de Bustos

Num processo de secagem rápida, ensaiado nas argilas BST1 e BST3, os valores obtidos são bastante inferiores, revelando a indução de importantes defeitos de natureza física, quadro 6.2.42.

Quadro 6.2.42- Propriedades cerâmicas de corpos de prova das argilas de Bustos após secagem rápida a 110°C

Argilas	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
BST3	6,91 ± 0,26	34,15 ± 11,89	Vermelho
BST1	9,94 ± 0,19	49,25 ± 10,82	Vermelho

### . Cozedura

As cozeduras dos corpos de prova, em ciclos com gradientes de 5°C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima, apresentaram deformações piropásticas e fracturação, mesmo para temperaturas de cozedura mais baixas. Considerou-se, assim, a conveniência de um ciclo de cozedura mais lento, como já foi efectuado para a argila NRZ4, com taxa de aquecimento 1° C/min. e manutenção à temperatura máxima de 875°C, quadro 6.2.43.

Quadro 6.2.43 - Propriedades cerâmicas das argilas do barreiro de Bustos, cozidas a 875° C (com taxa de aquecimento 1°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
BST4	12,10 ± 0,24	450,48 ± 56,33	6,33 ± 0,47	* brancas-	Vermelho
BST3	11,43 ± 0,27	145,61 ± 16,31	5,86 ± 1,02	* brancas	Vermelho
BST2	12,94 ± 0,20	307,41 ± 31,08	6,70 ± 1,26	* brancas	Vermelho
BST1	12,97 ± 0,13	337,22 ± 106,26 <sup>++</sup>	3,54 ± 0,91	*brancas	Vermelho escuro <sup>+</sup>

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

<sup>+</sup> Os corpos de prova apresentam, nestas condições, coração negro

<sup>++</sup> O valor mais elevado obtido é de 497,52 Kgf/cm<sup>2</sup>

Para as argilas BST2 e BST4 fizeram-se ensaios também para a temperatura máxima de cozedura de 800° C. Na argila BSTV conseguiram-se obter corpos de prova cozidos neste ciclo lento, até à temperatura de 950° C. Os resultados dos ensaios de cozedura encontram-se sintetizados nos quadros 6.2.44, 6.2.45 e 6.2.46.

Quadro 6.2.44 - Propriedades cerâmicas das argilas do barreiro de Bustos cozidas a 800° C à taxa de aquecimento 1°C/min. e 1 hora de residência à temperatura máxima.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
BST4	9,95 ± 0,08	145,77 ± 13,79	12,19 ± 0,16	* brancas	Vermelha
BST3	9,13 ± 0,41	119,92 ± 12,56	12,19 ± 0,28	* brancas	Vermelha
BST2	11,60 ± 0,26	168,36 ± 25,51	8,29 ± 0,46	* brancas	Vermelha

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Os provetes da argila BSTV resistiram às temperaturas de cozedura de 850°C, 900°C e 950°C. A 1000°C apresentaram grandes deformações, empolamentos e fracturas, tendo alguns dos provetes mesmo partido, não sendo então possível realizar os ensaios cerâmicos para esta temperatura.

Quadro 6.2.45 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila BSTV a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento 1°C/min. com patamar de 1 hora a 500°C e à temperatura máxima

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
850° C	11,12 ± 0,20	243,11 ± 21,21	9,62 ± 0,64	* brancas	Vermelho <sup>+</sup>
900° C	13,32 ± 0,15	365,34 ± 21,72	2,89 ± 0,26	-	Vermelho <sup>+</sup>
950° C	14,31 ± 0,12	406,01 ± 10,93	1,13 ± 0,31	-	Vermelho escuro <sup>+</sup>
1000° C	Os corpos de prova com deformações pirolásticas acentuadas				Vermelho escuro <sup>+</sup>

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

<sup>+</sup> Os corpos de prova apresentam coração negro

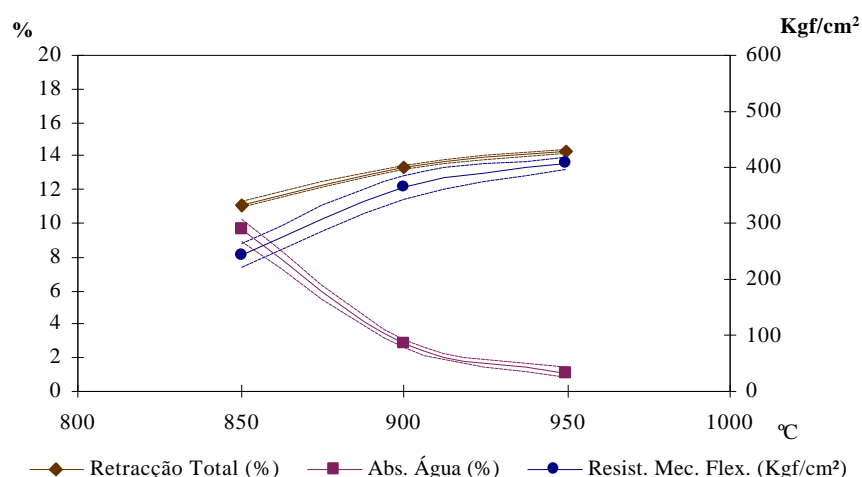
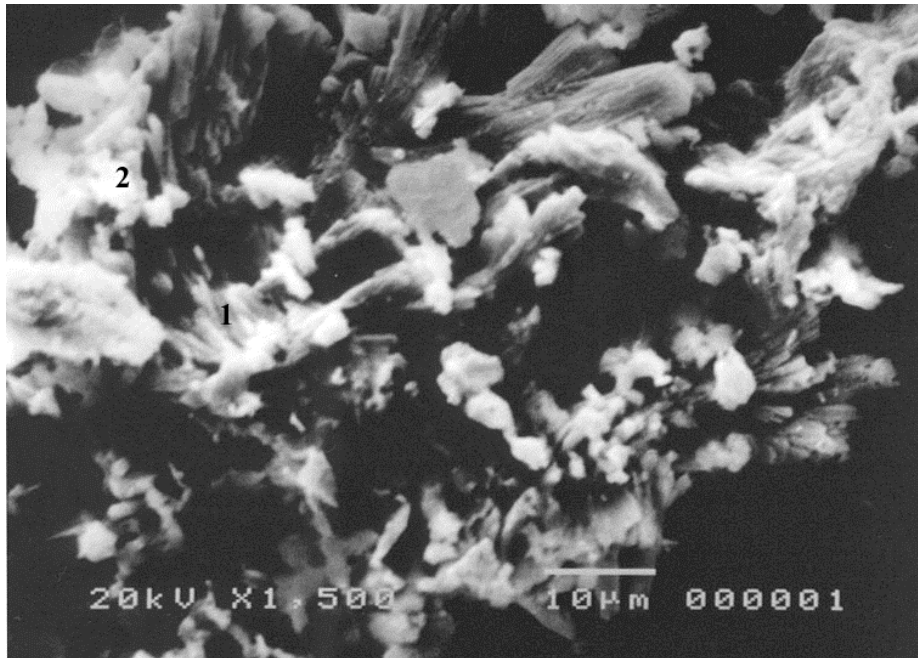


Figura 6.2.44 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas da argila BSTV e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa 1°C/min. 1 hora de residência à temperatura máxima.

As eflorescências observadas nestas argilas ocorrem em quantidades vestigiais a 800° C e são constituídas por cristais de hábito acicular, sulfatos de cálcio (gesso/anidrite) e em menores quantidades por cristais com morfologia sacaróide, que se atribuem a sulfatos de cálcio e sódio (syngenite(?)), fotografia 6.3.





Fotografia 6.3 - Morfologia das eflorescências obtidas em SEM, observadas após o ensaio de eflorescências nos corpos de prova da argilas BST4 cozidos a 875° C. Ampliação 1500 vezes. 1 – gesso/anidrite; 2- syngenite (?).

#### **6.2.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem**

A reabsorção de água após secagem é muito intensa nos corpos de prova preparados com argila de Bustos, registando-se mesmo a sua destruição completa após 4 horas de permanência em ambiente de humidade relativa de 99%. Após secagem e em exposição à humidade ambiental (60 e 70% H.R.), as arestas dos provetes apresentam-se partidas e separadas no fim de um período de 4 horas.

Não foi possível a cozedura de corpos de prova sujeitos a reabsorção pelo facto das quebras terem sido totais.

#### **6.2.3.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Bustos**

Em termos de exploração verifica-se, na zona de Bustos, uma intensa e desorganizada actividade, onde as zonas já esgotadas e abandonadas não foram sujeitas a qualquer processo de recuperação ambiental e paisagística.

A actividade extractiva processa-se numa frente única e vertical, sem observação das boas práticas da arte. Salienta-se, também, a pouca preocupação na descubre, permanecendo entulhos ricos em evaporitos nos quais se observam cristais centimétricos de gesso, muito próximos da zona explorada, com elevada probabilidade de originar contaminações das matérias primas argilosas.

As argilas amostradas em duas zonas do barreiro de Bustos revelam composição mineral esmectítica-ilítica e propriedades texturais semelhantes, com predomínio da fracção fina. Ocorrem níveis mais “azulados” onde se detecta a presença de carbonatos



(dolomite), materializados na argila BSTA. A mineralogia e a granularidade das argilas são consistentes com os valores elevados da superfície específica aparente (valor de adsorção do azul de metileno). O teor em sais solúveis é baixo, sendo a probabilidade de aparecimento de eflorescências, nos materiais fabricados com as matérias primas estudadas, reduzida se convenientemente extraídas.

A realçar na composição química os teores relativamente elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Atendendo à composição química da fracção  $<2 \mu\text{m}$  da argila BST2, os teores dos dois primeiros elementos devem estar associados à fracção argilosa (esmectite e interstratificados  $10 - 14 \text{ \AA}$  onde pode coexistir vermiculite). O teor de Flúor nestas argilas é elevado, variando entre 0,104% e 0,118. O pH é básico e varia entre os valores 8,54 e 8,93.

As transformações térmicas que se detectam, após a secagem a  $110^\circ\text{C}$ , são principalmente a remoção da água adsorvida e zeolítica até temperaturas de  $170^\circ\text{C}$  a  $190^\circ\text{C}$ , com perdas de massa da ordem de 7,5% a 8,5%. As transformações, por efeito de desidroxilação, acontecem a temperaturas entre  $500^\circ\text{C}$  e  $520^\circ\text{C}$  e, vestigialmente, observam-se transformações entre  $750^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  relativos à decomposição  $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{MgO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$  e entre  $910^\circ\text{C}$  e  $1010^\circ\text{C}$  relativas à formação da fase tipo espinela e à nucleação da mulite.

A plasticidade destas argilas é elevada, podendo observar-se níveis que, segundo o diagrama de Gippini (1969), caem nos campos de apetência óptima e adequada.

A humidade de conformação por extrusão (base húmida) das argilas é elevada, com valores entre os 26% e 29% e a secagem é difícil, sendo o valor do ponto crítico estimado em cerca 10% de água. O valor da retracção após o ponto crítico, é da ordem de 0,7%, sendo a fase crítica de secagem (teor de água superior a 10%) muito prolongada. As propriedades cerâmicas que os corpos apresentam, após secagem, são idênticos, com valores de retracção linear elevados (8% a 10%) e resistência mecânica à flexão de 112 a  $161 \text{ kgf/cm}^2$ . Em secagens rápidas constata-se que os valores de resistência mecânica diminuem, sendo inferiores a  $50 \text{ kgf/cm}^2$ .

As propriedades cerâmicas são consideravelmente afectadas por fenómenos de reabsorção de água, no período que medeia entre a saída do secador (estufa) e a entrada do forno. As quebras são tanto maiores quanto mais prolongado for o tempo de reabsorção de água e a humidade relativa (H.R.) do meio, observando-se, para condições limite de ambientes com 100% de H.R. e, após 24 horas, a quebra total dos provetes. Para condições expressas por 60% e 70% de H.R. verifica-se que, após 4 horas, os provetes já apresentam defeitos relevantes (esfoliação) nas arestas.

A cozedura com rampas de aquecimento de 5° C/min. e patamar a 875° C resultou em quebras e deformações pirolásticas acentuadas. Num ciclo mais lento, 1°C/min. até 875° C, de temperatura máxima, as características cerâmicas, em especial de resistência mecânica, são bastante diferentes, observando-se valores médios entre 450 e 96 kgf/cm<sup>2</sup>, retracção entre 12% e 13% e absorção de água baixa entre 4 e 7%. Para temperaturas mais baixas os provetes apresentam valores médios de resistência mecânica à flexão mais próximos entre 146 kgf/cm<sup>2</sup> e 168 kgf/cm<sup>2</sup>, retracção entre 10% e 12% e absorção de água entre 8% e 12%. Esta situação indica que as argilas de Bustos têm elevada susceptibilidade às deformações pirolásticas para baixas temperaturas e, também, a quebras em ciclos de cozedura mais rápidos.

As propriedades plásticas e fundentes fazem destas argilas boas componentes plásticas para lotação assim como favorecem as propriedades cerâmicas após cozedura. Contudo a sua adição deve ser ponderada, pois dificultam a secagem e podem conferir às pastas grande sensibilidade à reabsorção de água após secagem, quando em contacto com ambientes mais húmidos (fora a dos secadores).

#### 6.2.4. Barreiro de Fonte de Grou

A povoação de Fonte de Grou situa-se entre as aldeias de Covão do Lobo e Covões, a norte de Febres. A geomorfologia é aplanada e os taludes são relativamente baixos, observando-se praticamente só ao longo das muitas estradas implantadas na região. Os leitos das linhas de água são pouco cavados e põem a descoberto, sob mantos de areias marinhas e eólicas, quaternárias, a unidade “Argilas de Aveiro” ou o “Grés de Verba”, figura 6.2.46.

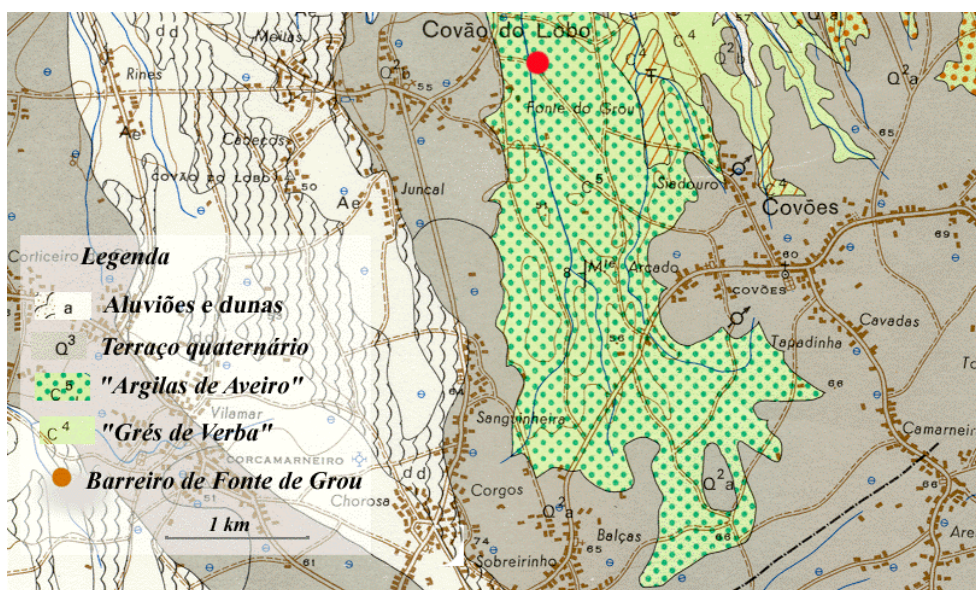


Figura 6.2.45 – Extracto da carta geológica de Portugal, na escala 1:50.000, folha 16 – C Vagos, da região de Fonte de Grou (Barbosa, 1981).

Não existem, até ao momento, estudos de subsuperfície nesta zona, mas considerando a morfologia aplanada e a proximidade dos afloramentos do “Grés de Verba” e de outras unidades mais antigas que afloram na vizinhança, através do extracto da carta geológica constante da figura 6.2.45, perspectiva-se uma espessura das “Argilas de Aveiro” de 5 a 10 metros, atendendo também à espessura do talude onde foram colhidas as argilas desta zona.

Como já foi referido, a amostragem foi efectuada num talude da estrada que passa por Fonte de Grou e nas proximidades de uma fábrica cerâmica já encerrada, que laborou durante um período temporal limitado. Os barreiros existentes na vizinhança desta unidade encontravam-se cobertos por vegetação ou entulho. Por este motivo e por os taludes próximos se encontrarem limpos de vegetação, procedeu-se ao levantamento estratigráfico e à amostragem das argilas nos dois níveis identificados, FTG1 com mais de 4,5 m de espessura e FTG2 com 4,5 m de espessura, separados por uma bancada centimétrica carbonatada, figuras 6.2.46.

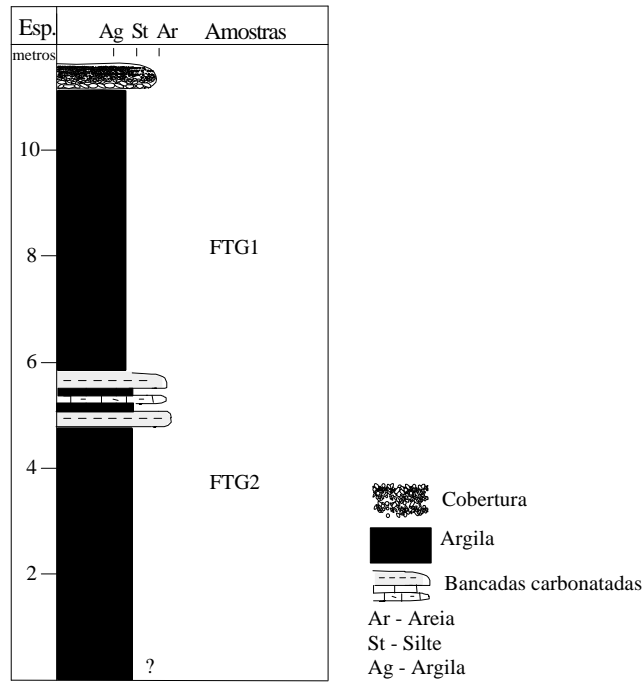


Figura 6.2.46 - Perfil litostratigráfico do barreiro de Fonte de Grou

### 6.2.4.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Fonte de Grou

#### . Granulometria

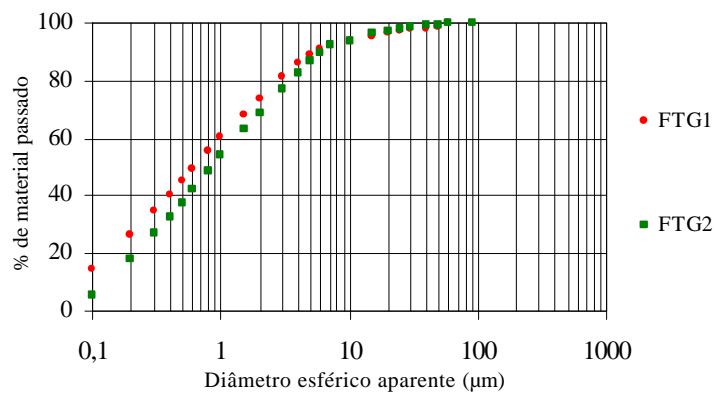


Figura 6.2.47 - Curvas granulométricas das argilas de Fonte de Grou

Quadro 6.2.46- Parâmetros granulométricos das argilas de Fonte de Grou

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
FTG1	73,40	22,88	3,72	26,60	0,00	0,63
FTG2	68,68	28,29	3,03	31,14	0,18	0,85

A granularidade que estas argilas apresentam é fina, semelhante às argilas estudadas do barreiro de Bustos. O resultado da projecção no diagrama de Winkler, figura 6.2.48, também indica que a textura destas argilas é muito fina, bem como o valor de D50 (< 0,1 µm).

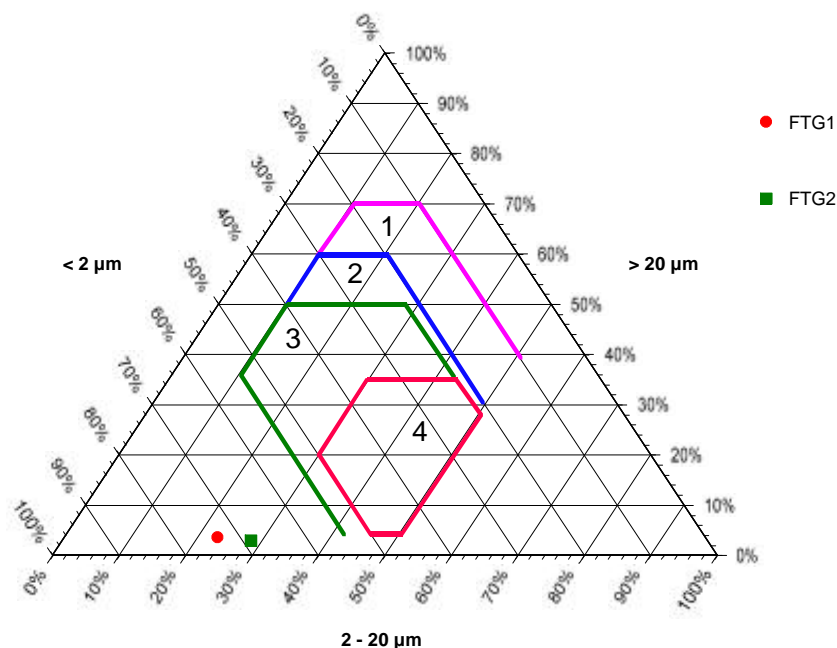


Figura 6.2.48 - Diagrama de Winkler das argilas de Fonte de Grou. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira.

### . Composição Química

A análise química obtida por FRX revela teores relativamente baixos de  $\text{SiO}_2$  e elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de acordo com a respectiva mineralogia (baixa percentagem de quartzo e predomínio de minerais argilosos).

Quadro 6.2.47- Composição química obtida por FRX dos elementos maiores das argilas do talude de Fonte de Grou

Argilas	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MnO}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	PR (%)
FTG1	55,85	20,12	7,19	2,96	0,90	0,75	0,05	0,29	3,62	0,12	6,29
FTG2	54,62	20,91	8,05	2,78	0,97	1,13	0,04	0,21	3,48	0,16	6,46

O teor de ferro é elevado, indicando a presença de compostos ricos neste elemento. Os valores da perda ao rubro, cerca de 6%, são característicos das argilas mais ricas em minerais argilosos e mais plásticas. A relação potássio/sódio é semelhante às argilas estudadas nesta unidade litostratigráfica. O conteúdo de  $\text{TiO}_2$  também indica a existência de compostos ricos neste elemento. Os valores relativamente baixos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  reflectem que a possível presença de matéria orgânica, mesmo em estado coloidal, não é relevante.

O teor de flúor é de 0,163% em FTG1 e 0,161% em FTG2, enquanto o pH é, para FTG1, de 8,56 e para FTG2 de 8,34. Nestas argilas não foram determinados os elementos menores.

## **.Sais Solúveis**

Os sais solúveis determinados na argila FTG2, quadro 6.2.48, revelam um conteúdo relativamente elevado de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e de cloretos, o que pode promover a precipitação de sais de NaCl e, conseqüentemente, a ocorrência de eflorescências.

*Quadro 6.2.48– Análise química quantitativa de sais solúveis das argilas de Fonte de Grou*

<i>Sais Solúveis (%)</i>	<i>FTG2</i>
Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	0,011
Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	0,006
Sódio ( $\text{Na}^+$ )	0,030
Potássio ( $\text{K}^+$ )	0,006
Cloretos ( $\text{Cl}^-$ )	0,25
Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	0,01

## **. Composição mineral**

A composição mineral revela uma percentagem elevada de filossilicatos (cerca de 80%) em ambas as argilas e, em menor quantidade, de quartzo. Em quantidades reduzidas identificam-se feldspatos, sendo o mais significativo o potássico. Também se verificam indícios da existência de dolomite, opala c/ct e anatase.

*Quadro 6.2.49 – Composição mineral semiquantitativa por DRX da fracção <2µm das argilas de Fonte de Grou*

<i>Argilas</i>	<i>Caulinite (%)</i>	<i>Ilite (%)</i>	<i>Esmectite e Inter.* 10-14 (%)</i>
FTG1	8	15	77
FTG2	8	13	79

\* Os interestratificados presentes são do tipo ilite/esmectite e ilite vermiculite

A fracção <2 µm, quadro 6.2.49, mostra que o maior componente (mais de ¾ da sub-amostra) é esmectite e interestratificados ilite/vermiculite e ilite/esmectite, como pode ser observado na figura 6.2.49.

A cristalinidade da ilite, segundo Segonzac (1969), é baixa nestas argilas e a cristalinidade da esmectite, segundo Thorez (1974), também está incluída numa classe de baixa cristalinidade. A existência de interestratificados destes dois minerais sustentam, também, a baixa cristalinidade dos minerais argilosos referidos.

Os catiões mais abundantes que caracterizam as esmectites e interestratificados presentes serão, pelos espaçamentos basais das reflexões dos planos hkl (001), principalmente catiões alcalino-terrosos,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Estas indicações já foram observadas no estudo mineralógico e químico efectuado nas argilas de bustos, que têm propriedades e características muito semelhantes com as argilas de Fonte de Grou.

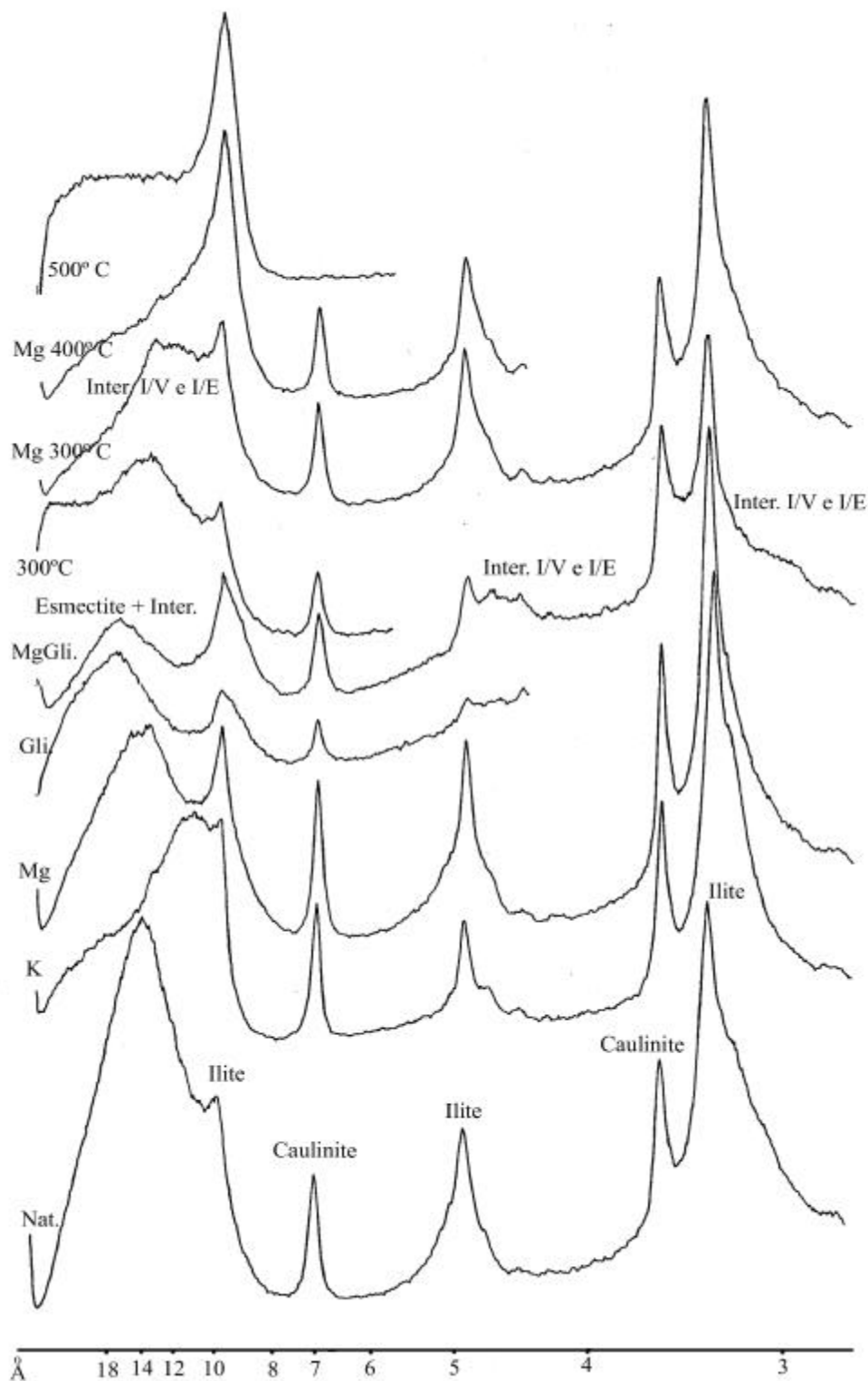


Figura 6.2.49 - Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção  $<2\mu\text{m}$  da argila VGS2, natural, saturada com K, saturada com Mg, glicolada natural e saturada com Mg e aquecida a  $300^\circ\text{C}$ , natural e saturada com Mg,  $400^\circ\text{C}$  saturada com Mg, e  $500^\circ\text{C}$  natural. Inter I/V e I/E – interestratificados do tipo ilite/vermiculite e ilite/esmectite.

## . Superfície específica aparente

Os valores elevados da superfície específica, quadro 6.2.50, são consistentes com a granularidade fina e a mineralogia das argilas de Fonte de Grou, com conteúdo elevado de esmectite e interestratificados ilite-esmectite e ilite-vermiculite.

Quadro 6.2.50 – Valores da superfície específica aparente determinados pela adsorção de Azul de Metileno para as argilas de Fonte de Grou

Argilas	ASA (m <sup>2</sup> /g)*
FTG1	475,2
FTG2	511,6

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.2.4.2 Transformações cerâmicas

#### . Secagem

A secagem apresenta algumas dificuldades, pois quer a forma inicial não rectilínea da curva que sugere dois sectores com comportamento linear antes do ponto crítico, quer o valor da percentagem de água relativo ao ponto crítico de cerca de 12%, revela que a evolução gasosa de água é dificultada pelas características texturais e mineralógicas destas argilas, por apresentarem capacidade elevada tanto de adsorção de água como de conteúdo em água “zeolítica”.

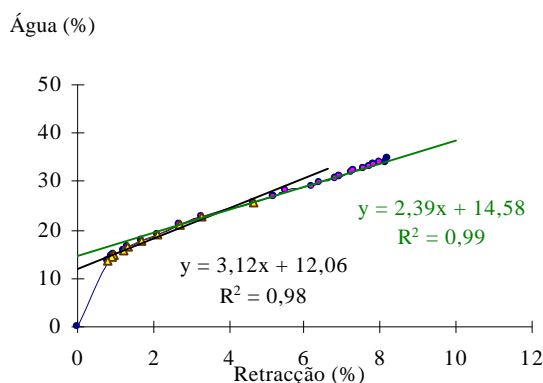


Figura 6.2.50 – Curva de secagem de um corpo de prova das argilas FTG2

Quadro 6.2. 51- Parâmetros obtidos das rectas de correlação das curva de secagem das argilas de Fonte de Grou.

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
FTG1	12,15 ± 0,17	0,57 ± 0,04
FTG2	12,09 ± 0,03	0,70 ± 0,08

#### . Cozedura

A confirmação das dificuldades de secagem é evidenciada nas perdas de massa do registo termogravimétrico, figura 6.2.51 e quadro 6.2.52, com 9,8% e 9,9% e as temperaturas das reacções endotérmicas, figura 6.2.52 e quadro 6.2.52, com a



ocorrência da libertação destas duas formas de ligação de água aos 64° C e 69° C e 166° C e 167° C para as argilas FTG1 e FTG2, respectivamente.

As reacções seguintes, indicadas nos registos, são atribuídas à desidroxilação de hidróxidos de ferro, respectivamente a 310° C e 330° C.

A desidroxilação dos minerais argilosos é registada para temperaturas entre 570° C e 580° C, durante a qual se observam perdas de massa da ordem dos 3,3%.

O registo relativo à decomposição de carbonatos é observado à temperatura de 870° C, embora de forma vestigial.

Finalmente, constata-se para as temperaturas de 988° e 985° C, uma reacção exotérmica que se relaciona com a formação de um fase cristalina do tipo espinela e, a 1010° C e 1004° C, uma reacção exotérmica associada à formação da mulite.

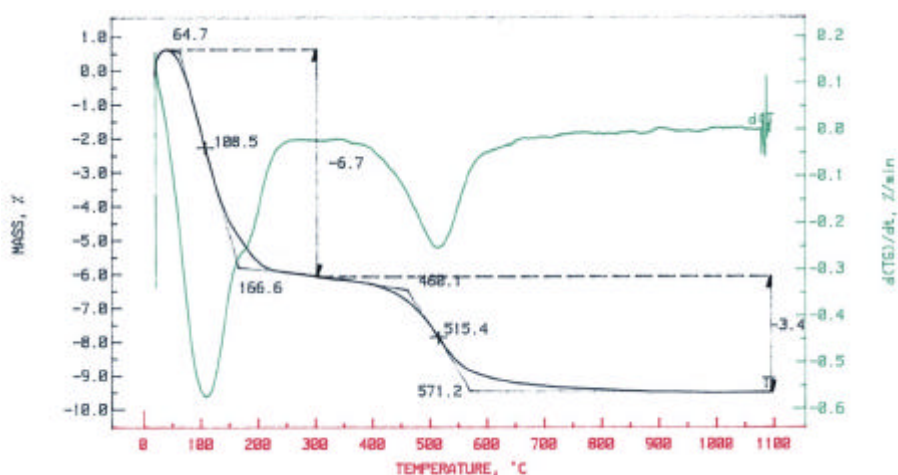


Figura 6.2.51 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila FTG2, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até a 1100° C.

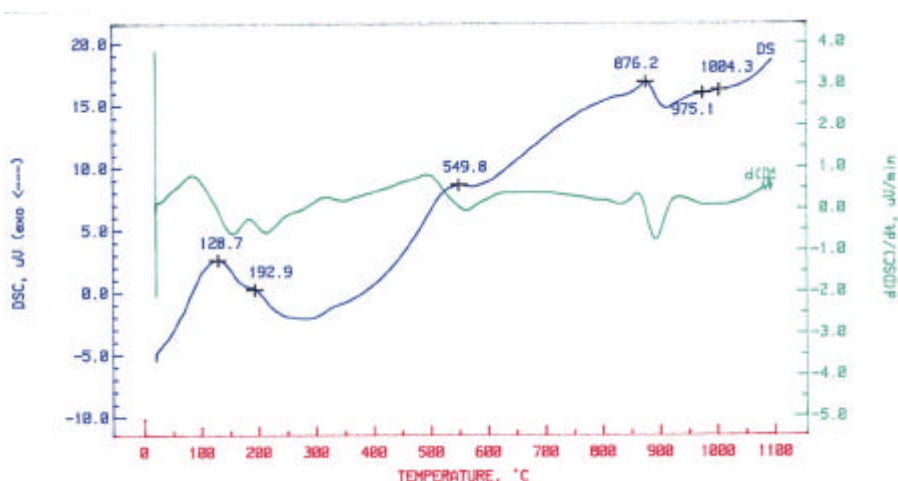


Figura 6.2.52 – Curva termodiferencial(DSC), e respectiva derivada, da argila FTG2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até a 1100° C.

Quadro 6.2.52 – Síntese do comportamento durante a cozedura observados nos termogramas das argilas provenientes de Fonte de Grou.

ATG	Reacções	FTG1		FTG2*	
		Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa(%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	69– 166	-6,5	64-167	-6,7
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	310	-	330	-
	Água de constituição	460 – 579	-3,3	460 – 571	-3,2
	Decomposição dos carbonatos	870°C	Vest.	876°C	Vest.
	Total		- 9,8		- 9,9
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	69 190	Endotérm.	129 193	Endotérm.
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	Vest. (320°C)	Endotérm.	Vest. (330°C)	Endotérm.
	Água de constituição	497	Endotérm.	549	Endotérm.
	Decomposição dos carbonatos	Vest. (863°C)	Exotérm.	Vest. (876°C)	Exotérm.
	Fase tipo espinela	928	Exotérm.	975	Exotérm.
	Nucleação a Mulite	Vest. (1020°C)	Exotérm.	Vest. (1004°C)	Exotérm.

\*Figuras 6.2.51 e 6.2.52

Não foi possível, tal como nas argilas de Bustos, proceder à realização de dilatometrias, pois o comportamento piropástico prematuro destes materiais poderia danificar o porta amostras do dilatómetro.

#### 6.2.4.3 Propriedades cerâmicas

##### .Limites de Consistência

A plasticidade elevada, identificada através dos limites de consistência de Atterberg, quadro 6.2.53 e figura 6.2.53, também revela que na composição das argilas pode entrar alguma matéria orgânica na forma coloidal, típica das argilas cuja projecção cai abaixo da linha A. Estes dois factores condicionam as propriedades cerâmicas dos provetes secos e cozidos.

Quadro 6.2.53 - Limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Fonte de Grou

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
FTG1	61,90	37,30	24,60
FTG2	65,50	37,70	27,80

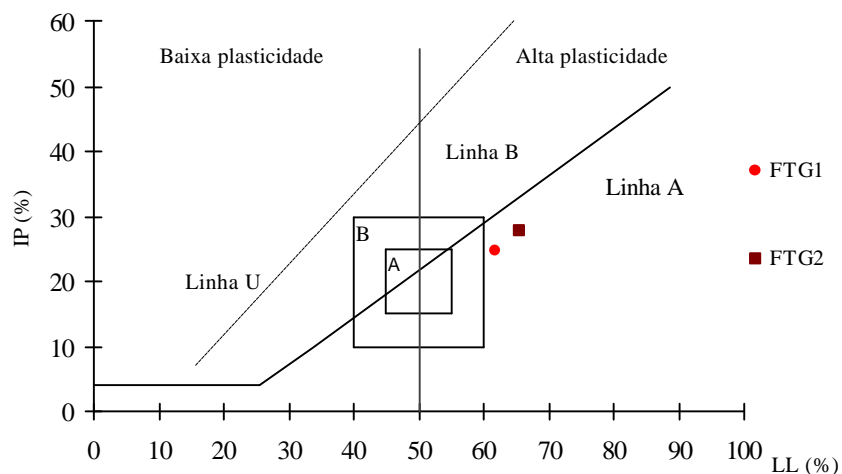


Figura 6.2.53 - Carta de plasticidade das argilas de Fonte de Grou com os domínios de Gippini (1969). A – ótimo para conformação plástica, B – adequado para conformação plástica.

### . Conformação e secagem

As propriedades dos corpos de prova das argilas de Fonte de Grou apresentam os seguintes valores médios e respectivos desvios padrão das propriedades cerâmicas consideradas no quadro 6.2.54.

Quadro 6.2.54 - Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C em condições normais das argilas de Fonte de Grou

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
FTG1	26,02	8,10 ± 0,12	143,36 ± 12,81
FTG2	26,01	8,49 ± 0,20	146,49 ± 12,14

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

Tal como as argilas de Bustos, também as de Fonte de Grou apresentam retracções lineares e resistências mecânicas elevadas. De acordo com os valores indicados no diagrama de plasticidade, também a água de extrusão, que confere a plasticidade necessária à boa conformação é igualmente elevada. Esta situação origina a necessidade de grande sensibilidade na secagem, pois numa secagem rápida os provetes da argila FTG1 não resistiram, partindo-se. Nesta secagem rápida os provetes da argila FTG2 registaram para a retracção linear “verde-seco” um valor de 6,6% (desvio padrão de 0,52%) e para a resistência mecânica à flexão em três pontos o valor médio de 100,95 kgf/cm<sup>2</sup> com desvio padrão de 57,40 kgf/cm<sup>2</sup>. Verificaram-se, porém, algumas fissuras com dimensões da ordem dos 1,3 a 1,6 cm, perpendiculares ao comprimento. Relativamente à reabsorção de água observou-se a destruição completa, quer ao fim de algum tempo de exposição em ambiente de humidade relativa elevada (99% H.R.) quer em humidade ambiente de laboratório, que oscila entre os (60% a 65% H.R.).

## . Cozedura

Nas cozeduras com ciclo de 5°C/minuto, os resultados conduziram à destruição dos provetes para ambas as argilas. Num ciclo mais lento, 1°C/minuto, e para as temperaturas de 800° C e 875° C, os resultados foram os seguintes:

Quadro 6.2.55- Propriedades cerâmicas das argilas de Fonte de Grou cozidas a 800° C à taxa de aquecimento de 1°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
FTG1	8,03 ± 0,24	157,33 ± 16,06	12,80 ± 0,32	* brancas	Vermelho
FTG2	8,53 ± 0,48	227,80 ± 16,31	9,22 ± 0,74	* brancas	Vermelho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

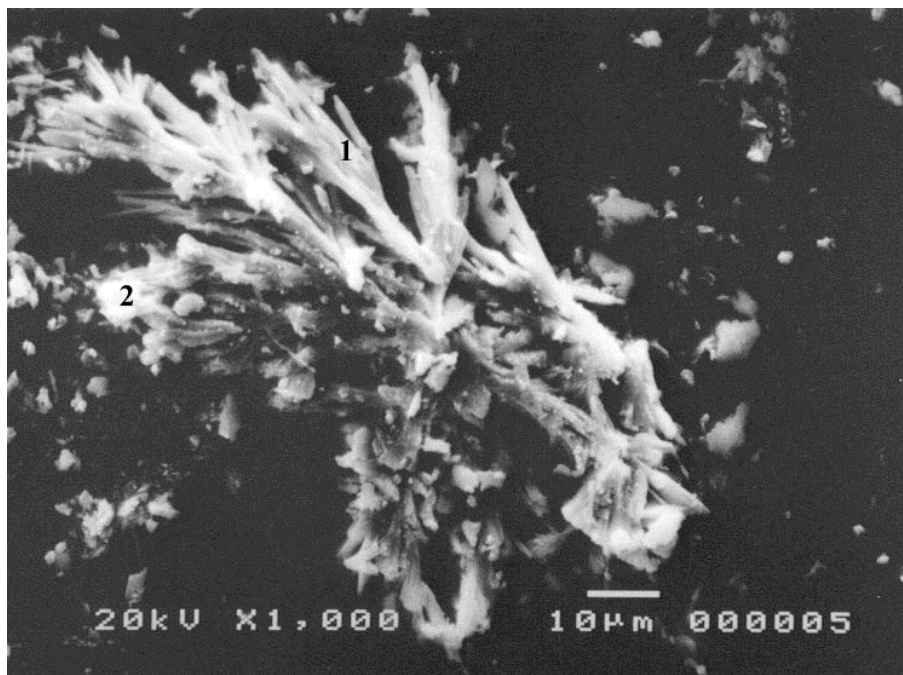
Quadro 6.2.56- Propriedades cerâmicas das argilas de Fonte de Grou cozidas a 875° C com taxa de aquecimento de 1°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
FTG1	11,16 ± 0,08	471,64 ± 36,47	3,40 ± 0,61	* brancas	Vermelho
FTG2	10,12 ± 0,27	309,80 ± 46,12	4,33 ± 1,52	*brancas	vermelho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Também foram efectuadas cozeduras, com o mesmo ciclo, à temperatura de 950° C, tendo resultado na completa destruição dos provetes no forno.

As eflorescências observadas são vestigiais e apresentam mineralogias essencialmente de gesso/anidrite e syngenite (?), fotografia 6.4.



Fotografia 6.4 - Morfologia das eflorescências obtidas em SEM, observadas após o ensaio de eflorescências nos corpos de prova da argilas FTG1 cozidos a 875° C. Ampliação 1000 vezes. 1 – gesso/anidrite; 2- syngenite (?).

#### ***6.2.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem***

A reabsorção de água, após secagem, é muito intensa nestes corpos de prova, de tal modo que se observa a destruição completa dos provetes após 4 horas em ambiente de humidade relativa de 99% e quando expostos ao ambiente (60 e 70% H.R.) após secagem, exibindo as arestas partidas ao fim de 4 horas como aconteceu nas argilas de Bustos.

#### ***6.2.4.5 Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Fonte de Grou***

As argilas com referências FTG1 e FTG2 foram amostradas no talude da estrada, na vizinhança de uma unidade industrial de cerâmica de construção já desactivada.

A composição mineral destas argilas é esmectítica-ilítica, e a composição textural mostra um predomínio da fracção fina.

A mineralogia e a granularidade são consistentes com os valores elevados da superfície específica aparente (valor de adsorção do azul de metileno), indicando aquele tipo de mineralogia. O teor em sais solúveis é baixo na argila FTG2, não sugerindo o aparecimento de eflorescências provenientes destes materiais.

A composição química revela principalmente teores relativamente elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O teor de flúor também é elevado sendo de 0,163% e 0,161% em FTG1 e FTG2. O pH, tal como as argilas desta unidade, é básico com valores de 8,56 e 8,34 em FTG1 e FTG2.

A humidade de conformação (base húmida) é elevada, com valores próximos de 26%. A secagem é difícil, pois o ponto crítico corresponde a valores com cerca de 12% de água.

As propriedades cerâmicas que os corpos apresentam após secagem são idênticas, com valores de retracção elevados, entre 8,0% e 8,5% e resistência mecânica à flexão da ordem de  $140 \text{ kgf/cm}^2$ . A resistência mecânica à flexão diminui consideravelmente quando os provetes reabsorvem água, no período entre a saída do secador (estufa) e a entrada do forno. As quebras são tanto maiores quanto mais prolongado for o tempo de reabsorção de água e a humidade relativa (H.R.) do meio, observando-se para condições limite de ambientes com 99% de H.R., após 24 horas de exposição, a quebra total dos provetes. Para condições entre os 60 e 70% de H.R. verifica-se que após 4 horas os provetes apresentam a quebras (esfoliação) nas arestas, conforme sucedeu nos provetes de Bustos.

As transformações térmicas que se detectam após a secagem a  $110^\circ\text{C}$  são principalmente a remoção da água adsorvida e zeolítica até temperaturas de  $170^\circ\text{C}$ , com

perdas de massa da ordem dos 7,0%. As transformações de desidroxilação dos minerais argilosos verificam-se a temperaturas entre 460° C e 580° C. Vestigialmente observam-se transformações a 870° C relativos às fases carbonatadas e entre 928° C e 1020° C relativas à fase da espinela e nucleação da mulite.

A cozedura com ciclos rápidos, rampa de 5° C/min. e patamar a 875° C, resultou em quebras e deformações piropásticas acentuadas. Num ciclo mais lento, de 1°C/min. para as temperaturas máximas 800° C e 875° C, as características cerâmicas evoluem da seguinte forma: na argila FTG1, a RMF de 157 kgf/cm<sup>2</sup> para 471 kgf/cm<sup>2</sup>, a absorção de água de 12,8% para 3,4% e a retracção linear de 8,0% para 11,2%. Em FTG2 a RMF aumenta de 227,8 kgf/cm<sup>2</sup> para 309,8 kgf/cm<sup>2</sup>, a absorção de água diminui de 9,2% para 4,3% e a retracção linear aumenta de 8,5% para 10,2%. Esta situação indica que as argilas de Fonte de Grou têm uma susceptibilidade elevada às deformações piropásticas (formação de fase vítrea) a temperaturas baixas e a quebras em ciclos de cozedura mais rápidos. No entanto em ciclos de cozedura mais lentos e com temperatura máxima baixa (800° C e 900° C), as características cerâmicas revelam contracções e resistências mecânicas elevadas e valores de absorção de água baixos.

A tipologia de aplicação é semelhante à observada para as argilas de Bustos, pois a semelhança textural, composicional e nas propriedades cerâmicas é elevada.

### 6.2.5. Barreiro de Aveiro

Procedeu-se também ao estudo de algumas propriedades das argilas de um barreiro já abandonado, situado na cidade de Aveiro, afim de complementar o conhecimento da variação das propriedades na área onde a unidade litoestratigráfica aflora com características para ser utilizada como matéria prima cerâmica argilosa.

Este barreiro, há muito inactivo pela pressão urbana e pelo fecho das fábricas cerâmicas vizinhas, que têm vindo a ser substituídas ou reconvertidas para outras funções, situa-se a sudoeste do centro de Aveiro e encontra-se dentro do perímetro urbano, com coordenadas relativamente ao ponto central são, para o meridiano e o paralelo, de 156,700 km e 397,450 km.

O estudo efectuado nos três níveis identificados como AVR1, AVR2 e AVR3, cingiu-se à determinação da composição química, mineralógica e textural com o objectivo principal de obter informações relativas à variabilidade destes factores a norte da área estudada.

Os parâmetros relativos à granularidade são apresentados no quadro 6.2.57. As matérias primas são essencialmente argilosas, sendo a argila AVR3 a que apresenta menor percentagem na fracção <2  $\mu\text{m}$ .

Quadro 6.2.57- Parâmetros granulométricos das argilas de Aveiro

Argilas	< 2 $\mu\text{m}$ (%)	2-20 $\mu\text{m}$ (%)	> 20 $\mu\text{m}$ (%)	2-63 $\mu\text{m}$ (%)	> 63 $\mu\text{m}$ (%)	D50 (mm)
AVR1	76,3	14,6	10,1	23,5	0,2	0,4
AVR2	73,3	14,3	12,4	22,3	4,4	0,4
AVR3	47,6	25,5	26,9	46,5	5,9	2,3

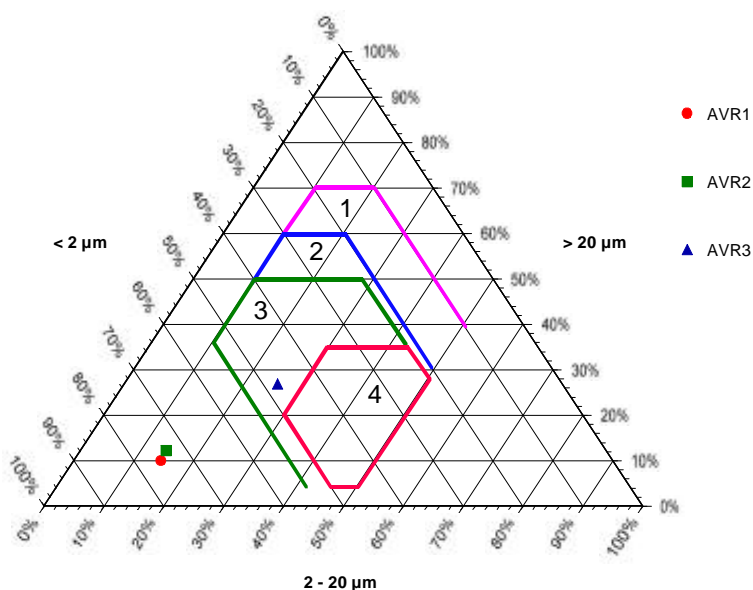


Figura 6.2.54 - Diagrama de Winkler das argilas de Aveiro. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 - Tijoleira

A projecção destas argilas no diagrama ternário, figura 6.2.54, indica necessidade de loteamento das argilas AVR1 e AVR2 com componentes mais grosseiras, pois caem fora dos campos de apetência cerâmica preconizados por Winkler (1959). A argila AVR3 cai no campo da aplicação em produção de telha.

A composição química, quadro 6.2.58, indica teores apreciáveis em MgO, relativamente às argilas estudadas nos outros barreiros da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”. Referência também para o elevado teor em CaO e maior perda ao rubro da argilas AVR3, indiciando a presença de minerais carbonatados.

Quadro 6.2.58 – Composição química obtida por FRX dos elementos maiores e dos elementos menores Cr e V nas argilas do barreiro de Aveiro

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	PR (%)	Cr ppm	V ppm
AVR1	58,06	20,03	6,9	2,31	0,62	0,64	0,04	0,28	4,53	5,76	80	50
AVR2	56,53	20,29	6,5	2,86	0,7	0,68	0,06	0,23	5,19	6,02	70	75
AVR3	60,20	16,96	4,1	3,05	0,66	2,03	0,13	0,64	4,6	7,05	55	30

O valor do pH é de 8,0, 8,0 e 8,9 em AVR1, AVR2 e AVR3 respectivamente.

A composição mineral destas argilas é predominantemente constituída por filossilicatos (70 a 80%) e, em menores quantidades, por quartzo. Vestigialmente são referenciados feldspatos e anidrite. Na argila AVR3 é identificado quantidades percentuais apreciáveis de dolomite (cerca de 15% como já referido relativamente aos teores de CaO e de MgO).

Quadro 6.2.59 - Composição mineral semiquantitativa determinada por DRX da fracção <2mm das argilas de Aveiro.

Argilas	Caulinite (%)	Illite (%)	Esmectite e Interest.10-14 <sup>+</sup> (%)
AVR1	17	77	6
AVR2	15	79	6
AVR3	11	83	6

<sup>+</sup>interestratificados do tipo illite-esmectite e illite-vermiculite

A fracção argilosa é constituída fundamentalmente por illite (mais de ¾ da fracção argilosa), sendo o mineral acessório a caulinite (entre 11 e 17%). A esmectite, acompanhada de interestratificados 10 – 14 Å, ocorre em percentagem reduzida, quadro 6.2.59.

A cristalinidade da illite, segundo Segonzac (1969) é baixa nas três argilas.

O valor da superfície específica aparente, determinada pelo método do Azul de metileno em cada argilas de Aveiro consta do quadro 6.2.60.



Quadro 6.2.60 -Valores da superfície específica aparente obtidos pelo ensaio de adsorção de Azul de Metileno nas argilas de Aveiro

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
AVR1	379,8
AVR2	366,3
AVR3	399,0

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

O ensaio tecnológico efectuado limitou-se à determinação dos limites de plasticidade e índice de plasticidade de Atterberg, que são apresentados no quadro 6.2.61. A carta de plasticidade, que inclui os domínios de Gippini relativos à apetência na conformação por extrusão, é projectada na figura 6.2.55.

Quadro 6.2.61 – Valores de limites de consistência e índice de plasticidade das argilas de Aveiro

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
AVR1	60,3	41,4	19,0
AVR2	55,5	28,0	27,5
AVR3	38,0	23,1	14,8

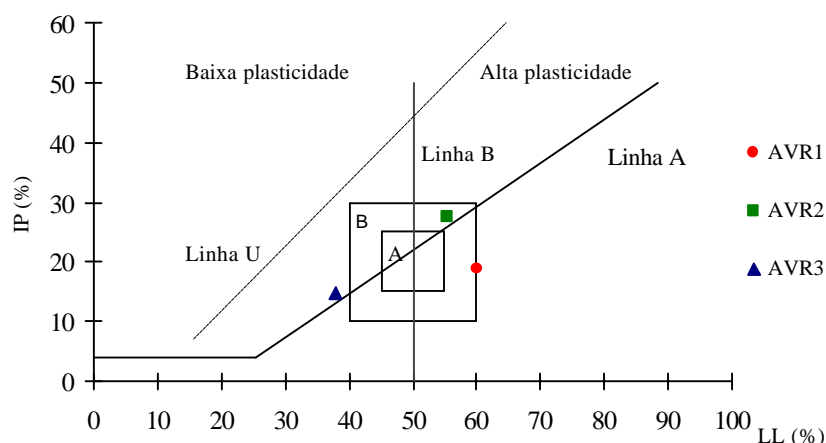


Figura 6.2.55 - Carta de plasticidade das argilas de Aveiro com os domínios de Gippini, 1969. A – Apetência óptima para conformação plástica; B – apetência adequado para conformação plástica.

A projecção dos valores dos limites de liquidez e índices de plasticidade indica que as argilas AVR2 e AVR1 têm plasticidade suficiente para poderem ser conformadas por extrusão e a argila AVR3 apresenta tendencialmente baixa plasticidade. De salientar os indícios de ocorrência de matéria orgânica coloidal na argila AVR1.

Esta informação, comparada com a contida na projecção do diagrama de Winkler, está de acordo no que concerne à relação plasticidade mais elevada e granularidade mais reduzida.



6.3. UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE TOMAR” (MARGEM DIREITA DA BACIA TERCIÁRIA DO BAIXO TEJO – SECTOR NORTE.....	179
6.3.1. Barreiro de Asseiceira .....	181
6.3.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Asseiceira.....	182
6.3.1.2. Transformações cerâmicas .....	187
6.3.1.3. Propriedades Cerâmicas .....	191
6.3.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	196
6.3.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas do barreiro de Asseiceira.....	198
6.3.2. Barreiro de Vale Preto .....	200
6.3.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vale Preto .....	201
6.3.2.2. Transformações cerâmicas .....	205
6.3.2.3. Propriedades cerâmicas.....	209
6.3.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	214
6.3.2.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vale Preto .....	215
6.3.3. Barreiro da Meia Via .....	218
6.3.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas da Meia Via.....	219
6.3.3.2. Transformações cerâmicas .....	222
6.3.3.3. Propriedades cerâmicas.....	227
6.3.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	230
6.3.3.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Meia Via .....	231
6.3.4. Barreiro da Portela .....	233
6.3.4.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas da Portela .....	234
6.3.4.2. Transformações cerâmicas .....	237
6.3.4.3. Propriedades cerâmicas.....	242
6.3.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem.....	247
6.3.4.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas da Portela.....	248

### **6.3. Unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” (margem direita da Bacia Terciária do Baixo Tejo – Sector Norte**

Considera-se a área do sector norte da margem direita da Bacia Terciária do Baixo Tejo, a sub-bacia delimitada pelo Maciço Calcário Estremenho (MCE) a Oeste e a Norte, a Este pelo soco gneissico e a sul pelo encaixe do rio Tejo entre Constância até Torres Novas.

Nesta sub-bacia é a unidade “Calcários de Almoester”, com fácies palustre (cresoso), que domina a região. A Este, junto à bordadura do MCE, observa-se a ocorrência do “Grés de Monsanto” (próximo de Fungalvaz e Assentiz), e a Norte a unidade litoestratigráfica “Arenitos de Ourém”. A unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”, produtiva em termos de matérias primas argilosas para a indústria cerâmica, aflora entre os “Calcários de Almoester” e o soco gneissico, figura 6.1.

O contacto das “Argilas de Tomar” (AT) com a fácies mais carbonatada “Calcários de Almoester” é feito aproximadamente pela linha formada pelas ribeiras: Ribeira da Ponte da Pedra e Ribeira do Vale do Seixo até à ribeira da Bezelga. A delimitação com o soco gneissico faz-se a Este, e a Sul o limite é no encaixe do rio Tejo, contudo em termos de possibilidade de exploração deste recurso muitas vezes a delimitação faz-se mais a Oeste e mais a Norte deste limite, pois a espessura das cascalheiras de cobertura é proibitiva para que se proceda à sua remoção afim de possibilitar a exploração das argilas.

O sistema deposicional das AT proposto por Barbosa (1995), para esta área, figura 6.3, mostram que as AT teriam alimentação silico-aluminosas proveniente dos granitóides situados a Este, enquanto as fácies mais carbonatadas teriam origem por contaminação dos calcários liásicos mais carbonatados, localizados a Norte de Tomar. A sedimentação teria sido controlada pela subsidência do bloco tectónico definido pelo cruzamento, a Norte, da falha do vale inferior do Tejo e da falha Constância-Tomar (ramificação associado à faixa blastomilonítica), com tensão máxima orientada aproximadamente N-S do qual resultou encaixe favorável à deposição resguardada das AT.

Da remobilização de sedimentos, durante o quaternário associada a pequenas removimentações estruturais daquelas falhas, teria resultado a paisagem actual reduzindo a área de afloramento da AT no sector norte, podendo ainda observar-se a Nordeste da Asseiceira até ao rio Zêzere, restos da unidade AT onde ainda hoje são exploradas argilas como matérias primas cerâmicas, como o barreiro da Portela que é objecto de estudo no ponto 6.3.4.

Os recursos em matérias primas argilosas existentes nesta área são elevados, observando-se, nas frentes em lavra activa, uma espessura que atinge cerca de 15-20 m.

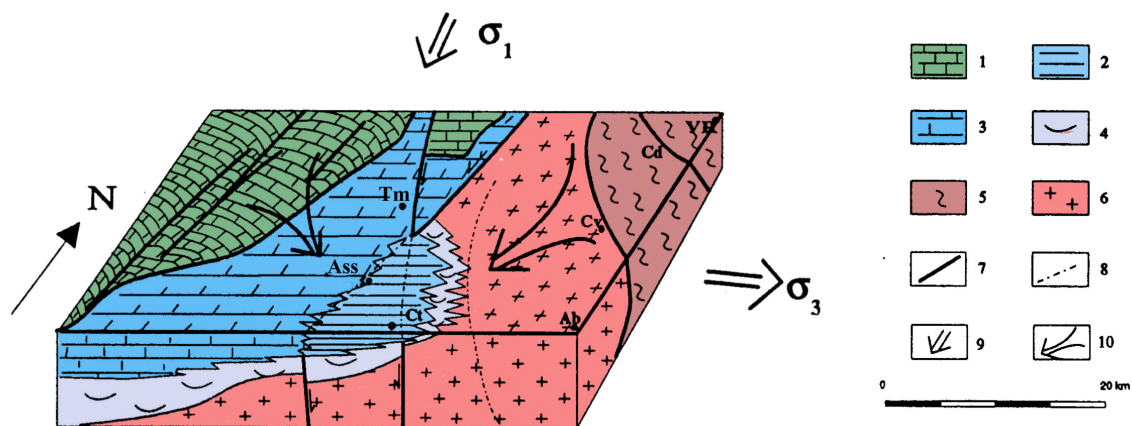


Figura 6.1 – Bloco diagrama sinóptico da interpretação da tectónica responsável pela deposição da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” no sector Norte da BTBT, segundo Barbosa (1995).  $S_1$  – tensão primária (compressão) e  $S_3$  tenção secundária (extensão); 1-Macizo Calcário Estremenho; 2 – “Argilas de Tomar”; 3 – “Calcários de Almoester”; 4 – “Arenitos da Ota” ; 5 – soco paleozóico; 6 – granitóides pré-câmbrios; 7 – falhas; 8 – falhas prováveis ou ocultas; 9 – tensões principais; 10 – fluxo de alimentação; Tm – Tomar; ASS – Asseiceira; Ct – Constância; Ab – Abrantes; Cv – Carvalhal(falha de); Cd – Codes (falha de); VR – Vila de Rei.

Barbosa (1995) estudou o perfil sedimentar das “Argilas de Tomar” da região norte da BTBT, elegendo o perfil do barreiro de Asseiceira como aquele que melhor representa a estratigrafia da região. Nesse estudo verifica que a fracção grosseira das argilas, colhidas no perfil, é constituída essencialmente por quartzo, feldspatos e micas, à qual se associa, por vezes, concreções ferromanganesíferas. O cortejo argiloso, segundo o autor, é predominantemente ilítico-caulinítico.

Os locais sequenciais de colheita da amostragem, neste sector, foram Asseiceira (ASS e ASC), Vale Preto (VPR), Meia Via (MVA) e Portela (PRT), figura 4.4. Relativamente ao barreiro da Portela, foi neste sector o último a ser considerado, apesar de ser o mais proximal das fontes de enchimento, pois está situado fora dos limites da actual sub-bacia de Tomar.

### 6.3.1. Barreiro de Asseiceira

O barreiro da Asseiceira situa-se a Sul de Tomar, entre esta cidade e o Entroncamento, ao km 105 (300 metros para oeste) da EN-110, actual IC3. Possui como coordenadas relativas ao ponto central, para o meridiano e paralelo, 176,650 km e 285,250 km. Neste barreiro são actualmente exploradas matérias primas cerâmicas, utilizadas fundamentalmente na produção de abobadilha.

A morfologia do local é caracterizada por desníveis de baixa altitude, encimados por retalhos de cascalheiras de cobertura constituídas essencialmente por sedimentos imaturos de quartzo e quartzito, pertencentes a terraços do fluviais do rio Nabão, (Barbosa, 1995).

As “Argilas de Tomar” sobressaem sob estes sedimentos, figura 6.3.1.

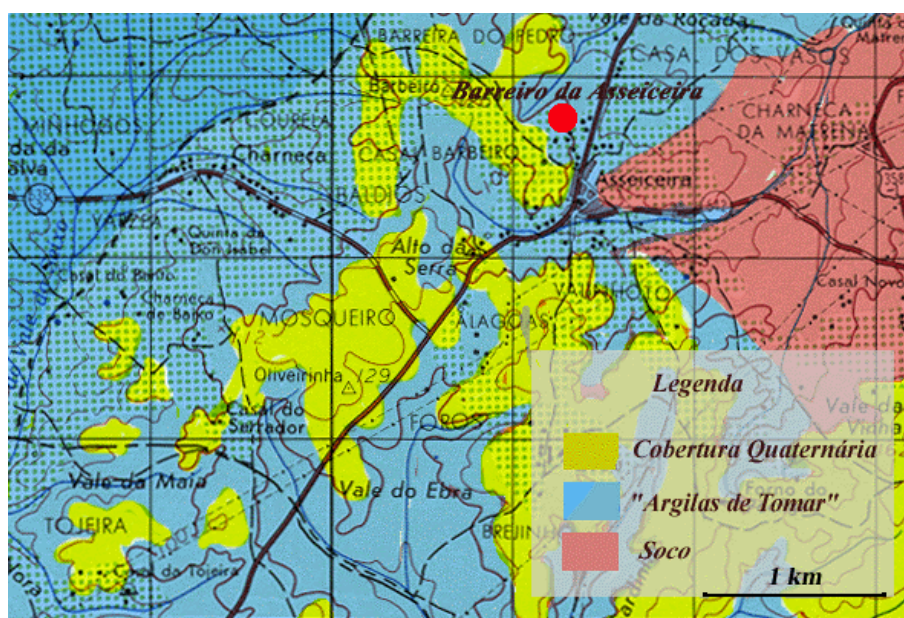


Figura 6.3.1 – Cartografia geológica da região de Asseiceira sobre a Carta Militar de Portugal 1:50000, folha 27-1 (Tomar).

A exploração do barreiro é efectuada numa frente com um único patamar, não se promovendo qualquer selectividade no material extraído.

Neste barreiro foram observados, na frente de desmonte, três níveis produtivos de características diferenciadas, com espessuras de 2,5, 3 e 5 metros, respectivamente, que foram amostrados e referenciados como ASS3, ASS4 e ASS5, figura 6.3.2.

As argilas ASS1 (argila de cor vermelha) e ASS2 (argila de cor branca) correspondem à camada superficial de alteração, formando uma “crosta” avermelhada de espessura reduzida onde se observa um rendilhado de pequenas fissuras junto às quais apresentam cor esbranquiçada (marmoreado). Nestas argilas procedeu-se apenas ao estudo químico por FRX dos elementos maiores.

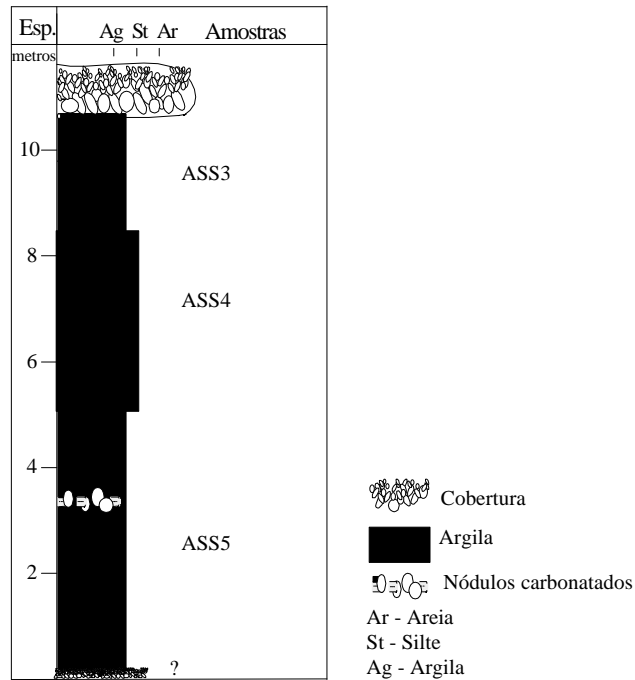


Figura 6.3.2- Perfil litostratigráfico do barreiro de Asseiceira.

Foram também disponibilizados, pelo CTCV e pela empresa cerâmica proprietária dos terrenos onde se localiza o barreiro, os dados referentes a estudos realizados em amostras destas argilas, com referência ASC1 e ASC2, e também de uma camada siltítica (“brandura”) intercalar ocorrente na praça do barreiro, inferior à argila ASS5, com referência ASC3.

### 6.3.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Asseiceira

#### . Características texturais

As características texturais das argilas estudadas são essencialmente silto-argilosas, figura 6.3.3. e quadro 6.3.1. A fracção siltítica situa-se entre 33% a 63%, a fracção argila (<2  $\mu\text{m}$ ) está compreendida entre 26% e 48%, enquanto o resíduo > 63  $\mu\text{m}$  (fracção arenosa) oscila entre 11% e 31%.

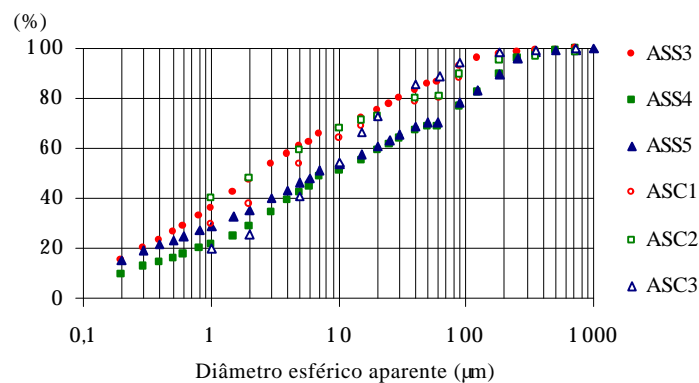


Figura 6.3.3 – Curvas granulométricas das argilas de Asseiceira.

*Quadro 6.3.1- Parâmetros granulométricos das argilas de Asseiceira.*

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
ASS3	47,6	28,6	23,8	39,6	12,8	2,5
ASS4	28,5	30,3	41,2	40,5	31,0	8,9
ASS5	35,4	25,3	39,3	37,5	28,9	7,1
ASC1	37,8	39,0	28,2	42,1	20,1	4,2
ASC2	48,2	24,6	27,8	33,0	18,8	2,4
ASC3	26,0	47,1	26,9	62,6	11,4	8,2

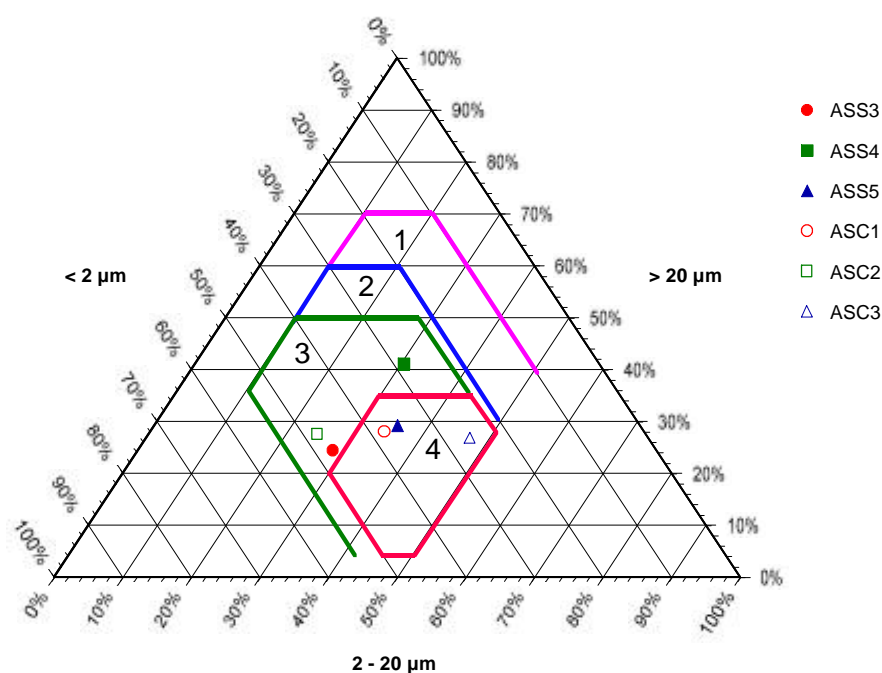


Figura 6.3.4 – Diagrama de Winkler das argilas de Asseiceira. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira.

A projecção dos valores no diagrama de Winkler, figura 6.3.4, indiciam a potencial utilização destas argilas em materiais de construção mais nobres (telha e pavimento).

### . Composição química

A composição química mostra teores relativamente elevados de  $K_2O$ ; teores de  $Al_2O_3$  que indiciam fraca refractaridade durante a cozedura e teores relativamente elevados em  $MgO$  e baixo em  $CaO$  que indicam a ocorrência de minerais argilosos magnesianos e baixo conteúdo em carbonatos. O teor mais elevado de vanádio corresponde à argila mais grosseira.

O teor de flúor, determinado nestas argilas, é 0,078%, 0,062% e 0,066%, em ASS3, ASS4 e ASS5.



O pH das argilas também foi determinado, tendo-se obtido para ASS3, ASS4 e ASS5, os valores de 6,16, 7,57 e 7,43.

Quadro 6.3.2 – Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores e dos elementos menores vanádio e crómio da argilas do barreiro de Asseiceira.

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	PR (%)	Cr (ppm)	V (ppm)
ASS3	65,58	15,79	4,62	1,42	0,9	0,2	0,02	0,63	5,63	4,26	91	30
ASS4	68,24	14,19	4,41	1,7	0,8	0,3	0,001	0,7	5,65	3,85	78	90
ASS5	67,80	14,89	4,23	1,6	0,8	0,3	0,1	0,6	5,48	3,95	81	24

Na análise de um nódulo carbonatado contido na argila ASS5 obtiveram-se teores significativos de CaO, 21,6%, de MgO, 10,7% e perda ao rubro, 29,3%. Os teores de SiO<sub>2</sub> (26,7%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17,2%) são baixos e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O têm teores inferiores a 2%.

A análise química por FRX de duas amostras da crosta superficial, uma da zona vermelha que forma o núcleo de zonas diaclasadas e outra da zona descorada, com tons esbranquiçados junto às fendas de diaclasamento, não revelaram variação significativa do teor dos elementos maiores, excepto num ligeiro enriquecimento de SiO<sub>2</sub>, 71,0%, e empobrecimento acentuado de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,80%, na zona esbranquiçada, e na zona vermelha, destaca-se o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,49%. Este facto é atribuído à remobilização por lavagem dos compostos de ferro das paredes das discontinuidades. Segundo Meyer (1987) o marmoreado resulta de hidromorfismo temporário caracterizado por regimes alternantes de inundação e secura.

#### . Sais solúveis

Os teores registados de sais solúveis na argila ASS4 constam no quadro 6.3.3.

Quadro 6.3.3 – Análise química quantitativa dos sais solúveis da argila ASS4.

Sais Solúveis (%)	ASS4
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,004
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,006
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,028
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,003
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,04
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,01

#### . Composição mineral

A composição mineral das matérias primas colhidas no barreiro de Asseiceira evidencia a ocorrência de quartzo, feldspatos e filossilicatos como os minerais mais abundantes. Em quantidades vestigiais ocorrem outros minerais tais como goethite, calcite,

dolomite e anatase. Contudo, como a intensidade dos picos característicos destes minerais estão próximos do valor de ruído ou na zona de influência de picos secundários de minerais mais abundantes, a sua descretização não é inequívoca.

Na fracção < 2 µm, quadro 6.3.4, pode observar-se que o cortejo argiloso é ilítico/esmectítico, ocorrendo caulinite em menor quantidade. Regista-se também a presença vestigial de clorite e de interstratificados ilite-esmectite e ilite-vermiculite, figura 6.3.5.

Quadro 6.3.4 – Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção <2 mm das argilas do barreiro de Asseiceira.

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite (%)	Vestígios (%)
ASS3	10	48	42	Clorite
ASS4	18	44	38	Clorite
ASS5	20	42	38	Clorite
ASC1	*	**	**	Clorite
ASC2	*	**	**	Clorite
ASC3	*	**	**	Clorite

\* vestigial, \*\*\*\* abundante

A cristalinidade da ilite, segundo Segonzac (1969), é média comparativamente à baixa cristalinidade da ilite das “Argilas de Aveiro”. A cristalinidade da esmectite, segundo Thorez (1974), é para estas mesmas argilas, média a elevada.

### **.Superfície específica aparente**

Os valores da superfície específica aparente confirmam a composição mineral ilítica/esmectítica e a granularidade fina a média destas argilas.

Quadro 6.3.5 – Valor de superfície específica aparente determinada pela adsorção do Azul de Metileno, nas argilas do barreiro de Asseiceira.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
ASS3	235,5
ASS4	139,4
ASS5	141,9

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

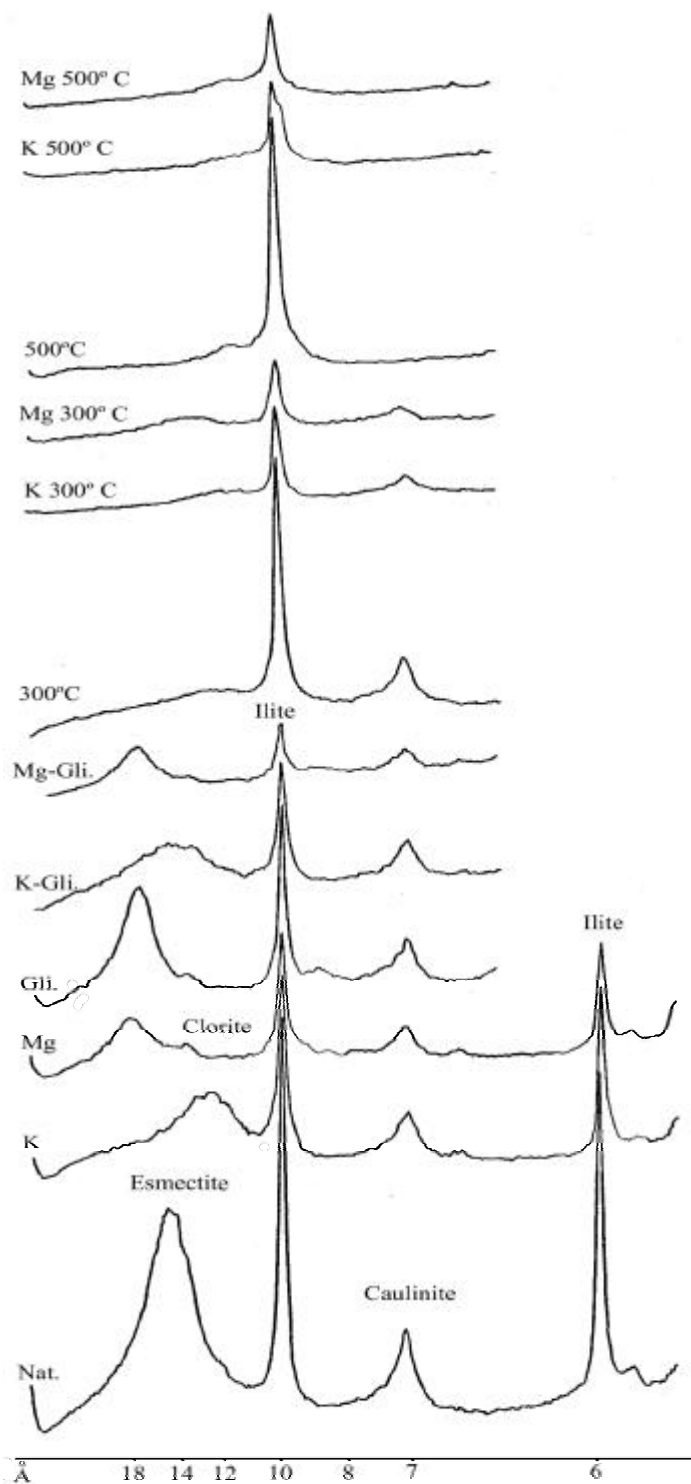


Figura 6.3.5 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção  $<2\mu\text{m}$  da argila ASS4, Nat.- natural; K - saturada com potássio; Mg - saturada com magnésio; Gli. - glicolada natural; Gli.K - glicolada e saturada com potássio; Gli.Mg - glicolada e saturada com magnésio; aquecida a  $300^\circ\text{C}$ ; K  $300^\circ\text{C}$  - saturada com potássio e aquecida a  $300^\circ\text{C}$ ; Mg. $300^\circ\text{C}$  - saturada com magnésio e aquecida a  $300^\circ\text{C}$ ; aquecida a  $500^\circ\text{C}$ ; K- $500^\circ\text{C}$  - saturada com potássio e aquecida a  $500^\circ\text{C}$ ; Mg- $500^\circ\text{C}$  - saturada com magnésio e aquecida a  $500^\circ\text{C}$ .

### 6.3.1.2. Transformações cerâmicas

#### .Secagem

O comportamento, dos provetes extrudidos, durante a secagem está exemplificado na figura 6.3.6, e as propriedades cerâmicas médias e os respectivos desvios padrão, são indicados no quadro 6.3.6.

Os pontos críticos da secagem dos corpos de prova situam-se entre os 12% e 14% de teor em água. A retracção linear que os corpos sofrem, após terem atingido aquele teor de humidade, é inferior a 0,72%, traduzindo a dificuldade de secagem destas argilas.

O valor da percentagem de água relativa à humidade de equilíbrio, considerando para as condições de laboratório os valores de humidade relativa ( $60 \pm 5\%$ ) e temperatura ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) é, para ASS3, ASS4 e ASS5, 2,5%, 2,0% e 2,3%.

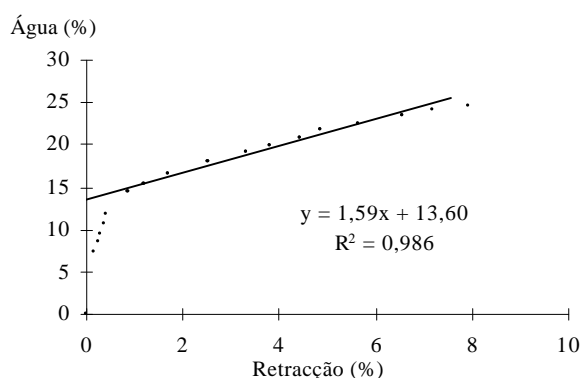


Figura 6.3.6 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila ASS4.

Quadro 6.3.6 – Parâmetros das curvas de secagem.

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
ASS3	$13,64 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$
ASS4	$12,21 \pm 0,20$	$0,58 \pm 0,10$
ASS5	$12,71 \pm 0,15$	$0,69 \pm 0,03$

#### .Cozedura

Atendendo aos termogramas das figuras 6.3.7, 6.3.8 e 6.3.9 e ao quadro 6.3.7, que sintetizam o comportamento registado durante a fase de cozedura das argilas do barreiro de Asseiceira, observa-se que a primeira variação de peso ocorre entre  $50^\circ$  e  $203^\circ$  C. Este facto relaciona-se com a composição ílítica/esmectítica destas argilas e com a sua textura e, também, com a água adsorvida e “zeolítica” destes materiais argilosos que possuem ligações água-sólido tanto mais fortes quanto maior for a superfície específica dos materiais. As perdas de massa total resultantes da perda de água adsorvida e “zeolítica” estão compreendidas entre 2,4% e 5%.

A reacção atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, que ocorre entre 300° C e 330° C, é vestigial nos termogramas. A desidroxilação dos minerais argilosos é registada a partir de 430° C e pode chegar a 730°C, como é o caso da argilas ASS3. As restantes argilas possuem intervalos de transformação menores, apesar das perdas de peso relacionadas com esta transformação serem aproximadamente 2,5% para todas as argilas.

Apesar de vestigiais, os carbonatos também estão presentes, quer sob a forma de calcite em ASS4, cuja transformação em CaO ocorre a 875° C, quer na de dolomite em ASS3, formando um duplete típico relativo à transformação de MgO e CaO às temperaturas de 760° C e 850° C.

Quadro 6.3.7 – Síntese dos comportamentos durante a cozedura observados nos termogramas das argilas do barreiro de Asseiceira.

		ASS3		ASS4*		ASS5	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	43 – 206	-5,0	51 – 179	-2,9	50 – 138	-2,4
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	Vest. (310°C)	Vest.	275 – 327	-0,3	269 – 317	-0,1
	Água de constituição	434 – 727	-2,6	440 – 550	-2,5	446 – 597	-2,3
	Decomposição dos carbonatos	760 e 850	Vest.	Vest. (875°C)	Vest.	-	-
Total			- 7,7		-5,7		- 4,8
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	93 e 140	Endotérmica	85 e 140	Endotérmica	90 e 140	Endotérmica
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	Vest. (325°C)	Endotérmica	Vest. (330°C)	Endotérmica	Vest. (300°C)	Endotérmica
	Água de constituição	500 e 570	Endotérmica	491 e 572	Endotérmica	493 e 575	Endotérmica
	Decomposição dos carbonatos	Vest. (760 e 820)	Endotérmica	Vest. (780 e 850)	Endotérmica	-	Exotérmica
	Fase tipo espinela	920	Exotérmica	910	Exotérmica	890	Exotérmica
	Nucleação da Mulite	1010	Exotérmica	1020	Exotérmica	1000	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	Vest. (573°C)	Expansão	573	Expansão	573	Expansão
	Sinterização	Rearranjo partículas	845	Contração	870	Contração	870
		Solução/precipitação	939	Contração	970	Contração	950
Arrefecimento	Quartzo β - quartzo α	Vest. (573°C)	Contração	573	Contração	573	Contração
Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 5,9		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 5,2		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 4,9	

\*figuras 6.3.7, 6.3.8 e 6.3.9

*Figura 6.3.7 – Curva termogravimétrica e respectiva derivada, da argila ASS4 com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.8- Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila ASS4, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100°.*

*Figura 6.3.9 – Curva termodilatométrica, da argilas ASS4 com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.10 – Difractogramas correspondentes à argila ASS4, cozida a várias temperaturas. Mosc.-  
Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al -  $\gamma$ -Alumina (?); H-  
Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

No registo DSC são ainda identificadas duas reacções exotérmicas, uma entre 910°C e 920° C atribuída à formação de uma fase do tipo espinela e outra entre 1000° C e 1020°C relacionada com a formação da mulite.

A composição mineral, determinada por DRX, dos provetes cozidos às temperaturas consideradas, também foi estudada na argila ASS4, figura 6.3.10. As informações obtidas nos difractogramas confirmam o observado nas temperaturas mais elevadas das análises térmicas, ou seja, a formação de uma fase do tipo espinela e a nucleação da mulite, especialmente visíveis no difractograma correspondente à cozedura a 1025° C.

O desaparecimento das ilites/moscovites acontece entre 950° C e 1025° C e os feldspatos entre 1100° C e 1175° C. A temperaturas mais elevadas (1100° C e 1175°C) verifica-se o desaparecimento da fase tipo espinela e o aumento da fase mulite e hematite, bem como o aparecimento de uma nova fase atribuída a  $\gamma$ -alumina (?).

### 6.3.1.3. Propriedades Cerâmicas

O estudo das argilas de Asseiceira apresentou os seguintes resultados correspondentes às principais propriedades cerâmicas:

#### . Plasticidade

Os parâmetros dos limites de consistência de Atterberg e as respectivas projecções no diagrama de plasticidade, estão sintetizados no quadro 6.3.8 e na figura 6.3.11.

Quadro 6.3.8 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg das argilas de Asseiceira

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
ASS3	48,2	27,7	20,5
ASS4	36,6	20,3	16,3
ASS5	39,8	19,7	20,1
ASC1	34,2	20,5	13,8
ASC2	37,9	20,9	17,0
ASC3	34,6	21,6	13,0

O resultado da projecção reflecte, para estas argilas, um carácter médio pouco plástico das argilas, exceptuando a argila ASS3 que possui boa apetência para a conformação plástica, facto que deve estar relacionado com o menor peso relativo da fracção > 63  $\mu$ m.



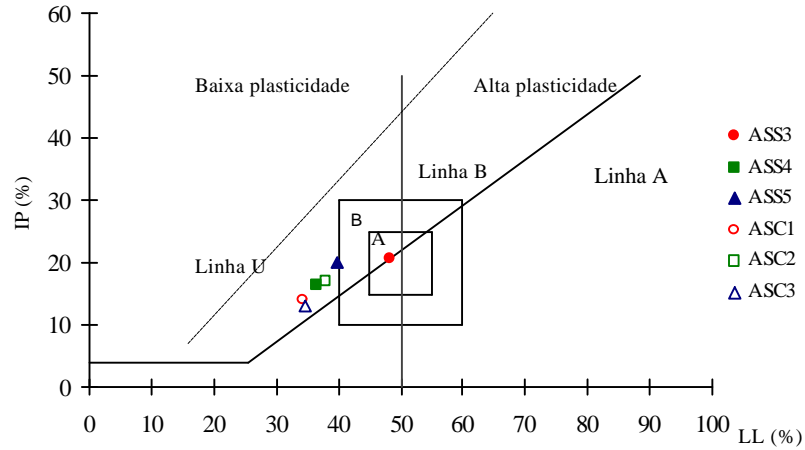


Figura 6.3.11- Carta de plasticidade das argilas da Asseiceira com os domínios de Gippini, 1969. A - apetência elevada à conformação plástica; B – apetência adequada à conformação plástica.

### . Conformação e secagem

Os valores da humidade de extrusão (base húmida) e das propriedades cerâmicas, das argilas de Asseiceira, determinadas em seco são sintetizados no quadro 6.3.9 e projectados na figura 6.3.12.

Quadro 6.3.9 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C condições normais das argilas de Asseiceira.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
ASS3	18,9	7,29 ± 0,24	167,62 ± 8,91	Laranja
ASS4	18,6	6,85 ± 0,12	121,87 ± 2,15	Laranja
ASS5	17,8	6,71 ± 0,18	146,45 ± 3,27	Laranja

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

As argilas de Asseiceira são conformadas com uma humidade normal para a sua tipologia, apresentando os provetes, após secagem, uma retracção linear algo acentuada e resistências mecânicas elevadas.

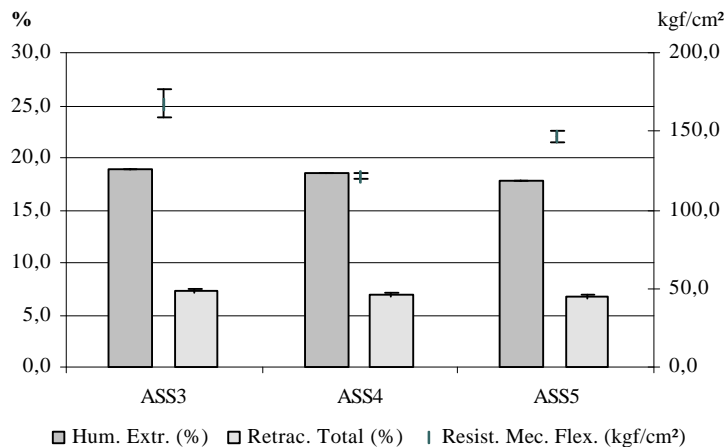


Figura 6.3.12 – Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos corpos de prova das argilas de Asseiceira.

## . Cozedura

O resultado da cozedura dos corpos de prova das argilas de Asseiceira, a diferentes temperaturas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima, são apresentados para cada argilas.

Os valores obtidos para a argila ASS3, quadro 6.3.10 e figura 6.3.13, evidenciam resistência mecânica à flexão elevada, retracção linear média e absorção de água baixa. A variação das propriedades cerâmicas da argila ASS3 é reduzida no intervalo de temperaturas 875° C a 1025° C, assinalando-se uma alteração acentuada para temperaturas superiores (1100° C).

Quadro 6.3.10 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila ASS3 cozido a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	7,12 ± 0,18	235,27 ± 16,17	9,90 ± 0,05	-	Laranja claro
950° C	7,59 ± 0,14	227,53 ± 22,42	9,25 ± 0,13	-	Laranja
1025° C	8,78 ± 0,09	218,15 ± 30,88	8,45 ± 0,11	-	Laranja escuro
1100° C	10,56 ± 0,10	262,59 ± 19,91	5,72 ± 0,07	-	Vermelho

\*vestigial; \*\*\*\* abundante

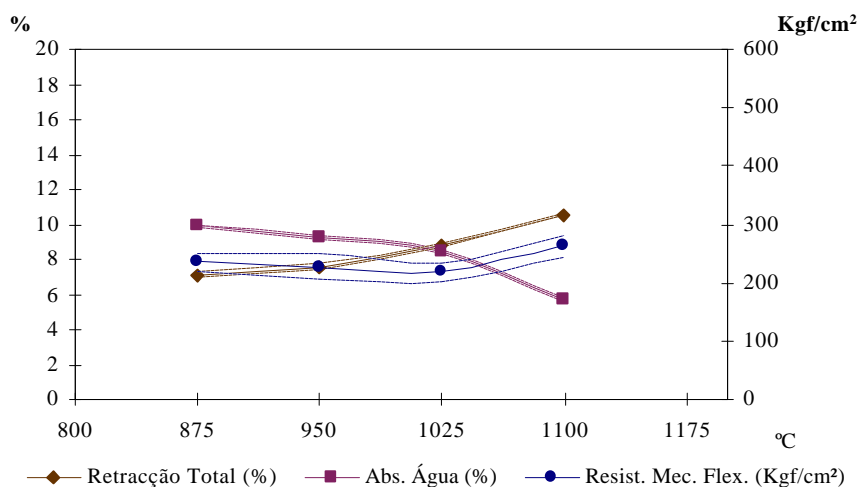


Figura 6.3.13 – Diagrama com médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argila ASS3 após cozedura com taxa de 5° C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

Os valores dos ensaios cerâmicos da argila ASS4, quadro 6.3.11 e figura 6.3.14, são similares aos valores registados na ASS3, observando-se, no entanto, valores de resistência mecânica mais baixos e de absorção de água mais elevados, nas temperaturas máximas consideradas. Tal como na argila ASS3, perspectivou-se a evolução das propriedades cerâmicas desta argila. A ocorrência vestigial de eflorescências de tons verdes (sais de vanádio) a 875° C, perspectiva alguns cuidados em cozeduras a baixas temperaturas. Este fenómeno pode ser contornado pelo aumento da temperatura de

cozedura, quer pela junção de determinados aditivos (dolomite) em percentagens relativamente baixas (1 a 3 %) ou lotação com outras argilas, no sentido de diminuir o teor dos referidos sais.

Quadro 6.3.11 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila ASS4 cozidos a diferentes temperaturas, com taxa de 5°C/min. e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,41 ± 0,14	123,91 ± 7,39	12,28 ± 0,09	* escuras (verdes)	Laranja
950° C	6,65 ± 0,23	142,07 ± 5,87	12,20 ± 0,08	-	Laranja
1025° C	7,41 ± 0,18	152,82 ± 6,51	11,49 ± 0,12	-	Laranja escuro
1100° C	8,90 ± 0,32	163,87 ± 8,96	9,65 ± 0,06	-	Vermelho

\*vestigial; \*\*\*\* abundante

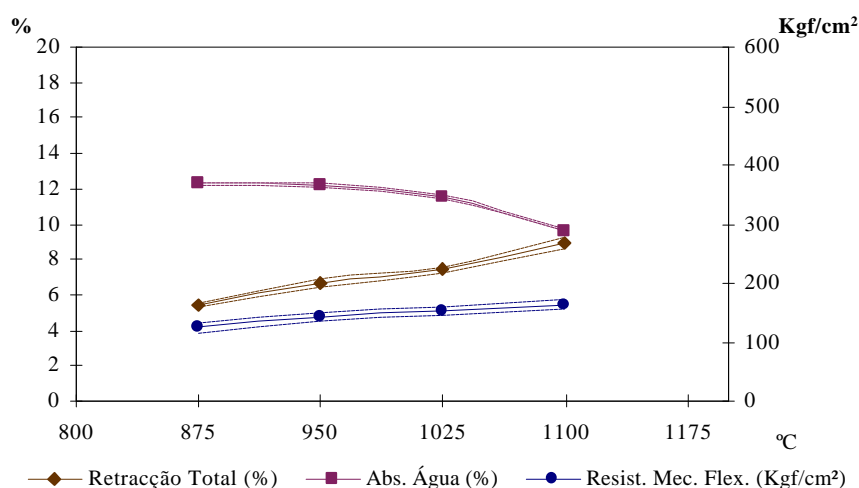


Figura 6.3.14 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão dos provetes cozidos da argila ASS4 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

As comportamento da argila ASS5 é semelhante ao das argilas ASS3 e ASS4, quadro 6.3.12.

Quadro 6.3.12 - Propriedades cerâmicas da argila ASS5 e respectivos desvios padrão dos provetes cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	7,11 ± 0,14	167,78 ± 9,25	10,85 ± 0,10	-	Laranja
1025° C	7,86 ± 0,19	172,01 ± 5,35	10,08 ± 0,05	-	Laranja escuro
1100° C	9,00 ± 0,13	188,58 ± 6,59	8,30 ± 0,13	-	Vermelho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

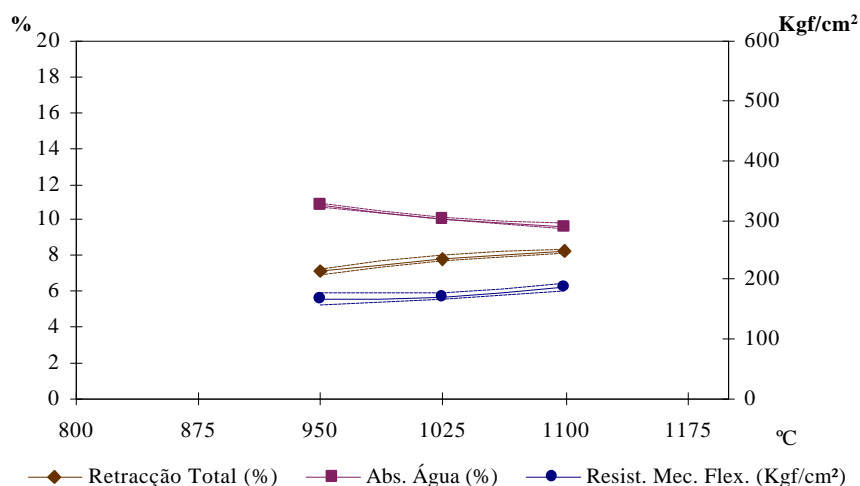


Figura 6.3.15 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argila ASS5 após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

As propriedades cerâmicas registados noutras argilas do barreiro de Asseiceira, referenciadas por ASC, revelam-se similares aos da série ASS e são apresentadas nos quadros seguintes.

Quadro 6.3.13 - Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem em condições normais, das argilas ASC do barreiro da Asseiceira.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
ASC1	18,3	6,36 ± 0,15	118 ± 7	Laranja claro
ASC2	18,3	7,17 ± 0,23	113 ± 7	Laranja claro
ASC3	17,4	4,90 ± 0,10	114 ± 7	Laranja claro

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

Quadro 6.3.14 - Propriedades cerâmicas da argila ASC1 após cozedura a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção (seco-cozido) (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	-0,14 ± 0,03	132 ± 6	14,5 ± 0,2	-	Laranja
1000° C	0,33 ± 0,02	136 ± 4	14,1 ± 0,1	-	Laranja
1050° C	9,00 ± 0,13	151 ± 6	12,9 ± 0,3	-	Laranja escuro

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Quadro 6.3.15 - Propriedades cerâmicas da argila ACS2 após cozedura a diferentes temperatura com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção (seco-cozido) (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	0,31 ± 0,04	161 ± 3	11,3 ± 0,2	-	Laranja
1000° C	1,05 ± 0,03	165 ± 6	10,7 ± 0,2	-	Laranja
1050° C	2,08 ± 0,07	188 ± 6	9,6 ± 0,4	-	Laranja escuro

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Quadro 6.3.16 - Propriedades cerâmicas da argila ASC3 após cozedura a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção (seco-cozido) (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
950° C	-0,16 ± 0,04	148 ± 5	14,9 ± 0,2	-	Laranja
1000° C	0,55 ± 0,07	166 ± 4	14,0 ± 0,2	-	Laranja
1050° C	1,77 ± 0,05	206 ± 8	12,1 ± 0,4	-	Laranja escuro

\*vestigial; \*\*\*\* abundante

#### 6.3.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

As perdas observadas por reabsorção de água após secagem, em ambiente de humidade relativa elevada (99%) e temperatura de 27° C durante 24 horas, relativamente a algumas propriedades cerâmicas, estão registadas no quadro 6.3.17.

Quadro 6.3.17- Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão dos provetes secos e após reabsorção de água.

Reabsorção de água após secagem para 99% de H.R.			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco - reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
ASS3	0,41 ± 0,11	5,15 ± 0,27	22,8 ± 4,7
ASS4	0,31 ± 0,08	4,42 ± 0,18	17,1 ± 1,9
ASS5	0,43 ± 0,06	5,15 ± 0,17	14,3 ± 0,7

Os valores médios das perdas de resistência mecânica à flexão, logo após reabsorção de água, são da ordem de 86% a 90%, para uma capacidade de absorção de água de 4,42 a 5,15% naquele ambiente (99% de H.R.). Os reflexos deste efeito, após cozeduras a 950°C, 1025° C e 1110° C nas diferentes argilas, são apresentados nos quadros 6.3.18, 6.3.19 e 6.3.20.

Quadro 6.3.18 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila ASS3 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,71 ± 0,18	101,3 ± 35,6	10,19 ± 0,11	-
1025° C	8,35 ± 0,32	151,7 ± 19,2	8,61 ± 0,18	-
1100° C	10,54 ± 0,26	194,1 ± 51,9	6,17 ± 0,43	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

As diferenças dos valores registados nos corpos de prova da argila ASS3, relativamente aos provetes sem reabsorção de água, indicam que a retracção linear não é muito relevante. A resistência mecânica à flexão apresenta diferenças acentuadas, diminuindo 55% a 950° C para 26% a 1100° C, e a absorção de água aumenta de 0,5 a 0,7%.

Quadro 6.3.19 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila ASS4 submetidos a reabsorção de água após secagem, e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,0 ± 0,19	139,3 ± 5,9	12,33 ± 0,11	-
1025° C	7,5 ± 0,46	146,6 ± 19,1	11,48 ± 0,15	-
1100° C	9,17 ± 0,28	181,2 ± 10,3	9,19 ± 0,57	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Nos corpos após absorção de água não se observam eflorescências para a gama de temperaturas considerada, tal como sucede nos provetes sem reabsorção de água. Note-se que os desvios padrão dos valores dos corpos de prova sujeitos a reabsorção são mais elevados, especialmente no que respeita à resistência mecânica à flexão.

Os valores obtidos nos provetes da argila ASS4, nas temperaturas consideradas, sujeitos a reabsorção de água após secagem, são os constantes do quadro 6.3.19. A diferença destes valores médios relativamente aos obtidos nos corpos de prova sem reabsorção são da ordem dos 0,5% para a retracção total.

Os valores da resistência mecânica, nos provetes com reabsorção para as temperaturas 950° C e 1025° C, são ligeiramente inferiores, enquanto a 1100° C o valor médio é ligeiramente superior ao registado nos provetes sem reabsorção de água.

A absorção de água é similar à registada nos provetes sem reabsorção de água, confirmando a similitude da resistência mecânica e traduzindo os poucos defeitos adquiridos com a reabsorção, não obstante se terem registado perdas de resistência mecânica à flexão da ordem de 86% logo após a reabsorção de água (em ambiente controlado com 99% de humidade relativa a 27° C).

Quadro 6.3.20 Propriedades cerâmicas dos provetes da argila ASS5 submetidos a reabsorção de água após secagem, e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	6,99 ± 0,22	163,4 ± 6,3	11,24 ± 0,05	-
1025° C	7,63 ± 0,12	176,4 ± 10,8	10,17 ± 0,16	-
1100° C	9,35 ± 0,28	201,2 ± 19,7	7,62 ± 0,65	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

Como é possível verificar, as perdas registadas na argila ASS5, relativamente aos provetes sem reabsorção de água, não são significativas relativamente à retracção, resistência mecânica à flexão e a absorção de água. Também na argila ASS4, as perdas na resistência mecânica logo após a reabsorção são significativas (cerca de 90%), apesar de

não se verificar uma influência relevante nas propriedades cerâmicas para as cozeduras realizadas.

#### ***6.3.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas do barreiro de Asseiceira***

O barreiro de Asseiceira, quando da colheita da amostragem, encontrava-se praticamente inactivo, pelo facto da exploração industrial ser sazonal e o abastecimento da olaria artesanal, que o utiliza, não ter significado volumétrico em termos de matéria prima extraída. A segunda fase de amostragem coincidiu com a retoma da exploração.

Actualmente, a actividade extractiva processa-se numa única frente vertical, embora a evolução futura perspetive uma extracção selectiva das matérias primas em degraus direitos, assim como o desenvolvimento simultâneo do plano de recuperação paisagístico das áreas já exploradas e/ou esgotadas, entretanto aprovado.

A descoberta na área não é muito significativa em virtude do solo ser pouco desenvolvido, verificando-se contudo a ocorrência, nos pontos de cota mais elevada, (> 110 m), de cascalheiras quaternárias.

Durante o desmonte podem encontrar-se alguns níveis carbonatados de expressão centimétrica ou carbonatos preenchendo fracturas. Estes materiais não ocasionam, todavia problemas cerâmicos relacionados com eclosões carbonatadas. Observam-se também, de forma disseminada, nódulos Fe/Mn.

As argilas são ilíticas/esmectíticas, ocorrendo caulinite em percentagens normalmente inferiores a 20% na fracção argilosa. Constata-se também a presença de clorite em quantidades vestigiais, confirmada pelos teores de MgO. A fracção arenosa é constituída essencialmente por quartzo e quartzito, por lamelas de moscovite e nódulos de óxidos de Fe/Mn. Na sua composição química destacam-se os teores relativamente baixos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14 a 16%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,23 a 4,62%) e de perda ao rubro (2,85 a 4,26%). O K<sub>2</sub>O é o óxido alcalino mais abundante e o pH das argilas varia entre 7,57, e 6,16.

Os valores da superfície específica aparente corresponde ao carácter ilítico/esmectítico das argilas e à relação entre a fracção argilosa e a fracção siltítica.

Os pontos críticos das curvas de secagem situam-se entre 12 a 14%, significando a eventualidade de se poderem verificar dificuldades nesta fase do processo cerâmico. A humidade de equilíbrio dos corpos de prova situa-se entre 2,5% e 5%, correspondendo o valor mais baixo às condições normais de ambiente de laboratório e o mais elevado a um ambiente com humidade relativa de 99%.

Na cozedura as transformações associadas à libertação da água adsorvida e “zeolítica” são fracas, excepto para as argilas mais ricas em fracção argilosa que atingem

206° C. A desidroxilação dos minerais argilosos é a segunda reacção mais importante relativamente à perda de massa. No entanto, os valores obtidos indicam que o conteúdo em argila não é elevado, pois as perdas de massa variam entre 2,3 e 2,6%. Os registos mostram a existência de carbonatos mas em quantidades vestigiais. O início da sinterização, de acordo com os termodilatogramas obtidos, verifica-se entre 845° e os 870°C. Os registos das transformações térmicas e das difracções de raios X, às temperaturas de cozedura consideradas, indicam reacções de nucleação da fase tipo espinela à temperatura de 900° C e de nucleação de mulite entre 1000° e 1020° C. A temperaturas superiores ocorre a também hematite e  $\gamma$ -alumina (?).

As argilas de Asseiceira possuem uma apetência média à extrusão, segundo os valores de plasticidade obtidos. Para conformação, a humidade de extrusão situa-se entre os 18 e 19%, observando-se para as argilas com fracção arenosa mais elevada valores de extrusão mais baixos (até 17%). A retracção verde-seco tem valores médios da ordem dos 7% e a resistência mecânica em seco é relativamente elevada (100 a 169 kgf/cm<sup>2</sup>). Na cozedura não se verificaram quebras nem defeitos pirolásticos, não obstante as temperaturas máximas de cozedura não terem sido superiores a 1100° C. Os valores da resistência mecânica são elevados particularmente na argila ASS3 cujos valores são superiores a 200 kgf/cm<sup>2</sup>, em todas as temperaturas consideradas. Os valores de absorção de água situam-se entre 15% e 11% nas temperaturas de cozedura mais baixas, diminuindo para 5 a 6% nas temperaturas mais elevadas.

Nos provetes cozidos a temperaturas baixas ocorrem eflorescências escuras vestigiais, de tonalidade esverdeada, atribuídas à precipitação de sais de vanádio.

A reabsorção de água após secagem causa uma diminuição da resistência mecânica superior a 85%, embora após cozedura não se registem variações significativas no valor desta propriedade cerâmica, sugerindo que a aquisição de defeitos, por absorção de água, após secagem, seja pouco significativa nestas argilas.



### 6.3.2. Barreiro de Vale Preto

O barreiro de Vale Preto situa-se a Sul de Tomar, a cerca de 2 km para Este do km 109 da estrada EN-110, actual IC3. As suas coordenadas relativas ao ponto central são, 180,140 km e 285,760 km para o meridiano e paralelo.

A geomorfologia da área envolvente do barreiro de Vale Preto é semelhante à do barreiro de Asseiceira, com desníveis da ordem dos 40-50 metros, reflectindo a proximidade dos afloramentos do maciço antigo, figura 6.3.16. A unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” é sobreposta por cascalheiras atribuídas a depósitos de terraço do rio Nabão (Barbosa, 1995; Martins, 1999).

Os recursos de matérias primas argilosas nesta zona são relativamente elevados, estendendo-se a área potencial consideravelmente para oeste. A exploração destas argilas pode ser condicionada por constrangimentos locais, em virtude dos depósitos de cobertura, quando existem, poderem apresentar uma espessura decamétrica ( $\pm 30$  m).

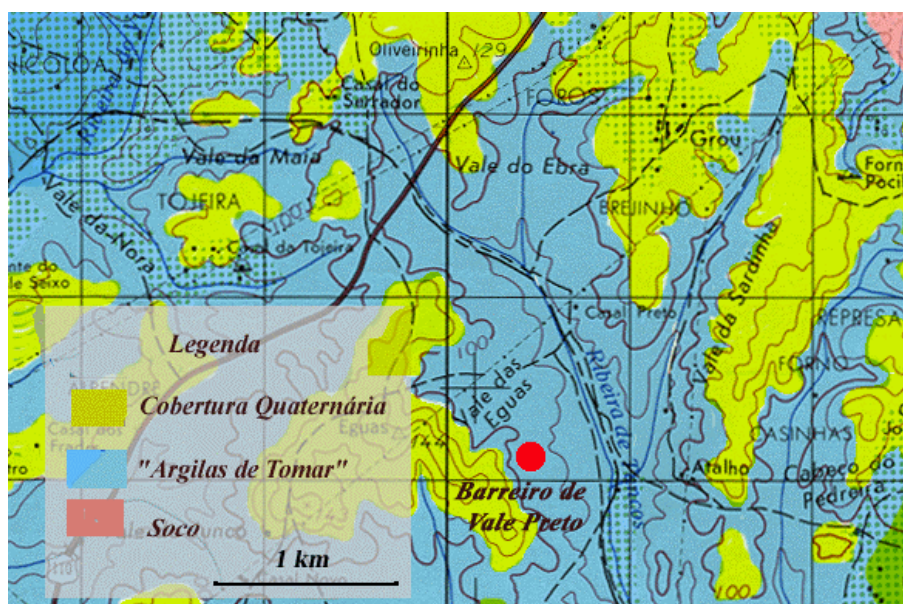


Figura 6.3.16 – Cartografia geológica da região de Vale Preto sobre a Carta Militar de Portugal 1:50 000, folha 27-I (Tomar).

A exploração do barreiro de Vale Preto faz-se em duas frentes (com avanços para oeste e sudoeste). Na frente sudoeste a actividade extractiva é realizada num só patamar, enquanto que na frente oeste foram implementados dois degraus. A perspectiva da evolução futura da exploração, a curto prazo, vai para o avanço para sudoeste, pelo facto da espessura dos depósitos de cobertura da frente oeste começar a ser considerável.

Salientam-se, neste barreiro, os cuidados observados com a recuperação das zonas de trabalho, a norte, já abandonadas, e a constituição de moreias promotoras de homogeneização e “apodrecimento” destas argilas. É a partir dos lotes das moreias constituídas que é comercializada a matéria prima para a industria cerâmica. A necessidade

de formação de lotes homogêneos está associada à heterogeneidade dos níveis das diferentes argilas ocorrentes, nos quais se observam alternâncias de finas camadas de argila, silte e areia, figura 6.3.17.

No barreiro de Vale Preto seleccionaram-se três níveis de argila e um de areia. O nível correspondente à referência VPR3 não se observa na frente sudoeste.

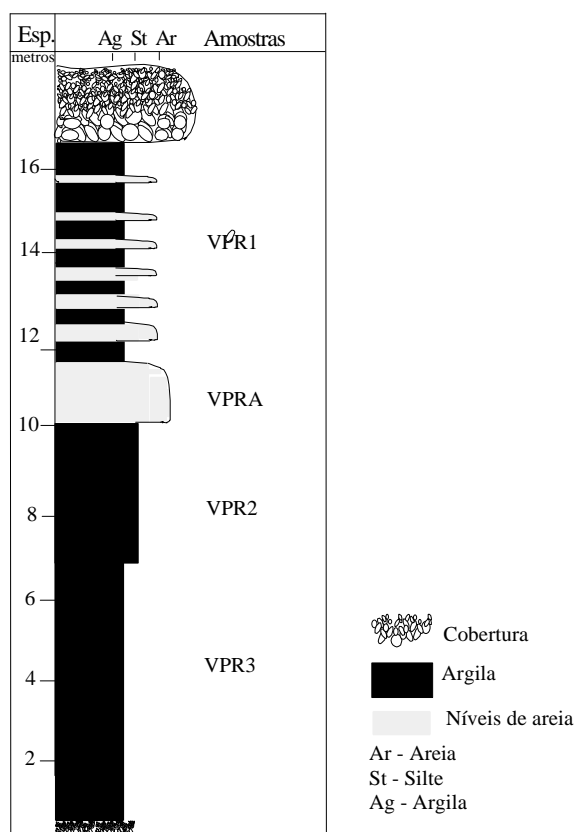


Figura 6.3.17 - Perfil litostratigráfico do barreiro de Vale Preto.

### 6.3.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vale Preto

#### . Características texturais

Além da análise das matérias primas argilosas colhidas também se procedeu ao estudo do nível mais arenoso designado como VPRA, situado entre VPR1 e VPR2, no qual só se efectuou a análise da distribuição do grão. Os resultados obtidos constam na figura 6.3.18 e no quadro 6.3.21.

Do ponto de vista textural, as argilas estudadas são essencialmente silto-argilosas: a fracção < 2  $\mu\text{m}$  está compreendida entre 21% e 44%; a fracção siltítica apresenta valores percentuais entre 38% e 46%, enquanto que o resíduo > 63  $\mu\text{m}$  se situa entre 2,8% e 30,4%. O resíduo > 63  $\mu\text{m}$ , de alguns lotes comercializados provenientes de Vale Preto, situa-se entre 8% e 16%.

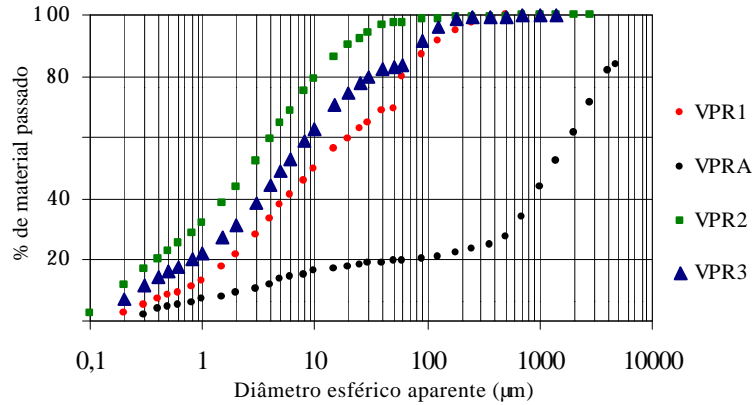


Figura 6.3.18 - Curvas granulométricas das areias e argilas de Vale Preto

Quadro 6.3.21 - Parâmetros granulométricos das areias e argilas de Vale Preto.

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 μm (%)	> 20 mm (%)	2-63 μm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
VRP1	21,6	38,2	40,2	48,0	30,4	10,0
VPRA	6,1	12,4	81,5	13,6	80,4	1285
VRP2	43,7	46,2	10,1	53,6	2,8	2,7
VRP3	31,4	43,4	25,2	52,7	15,9	5,2

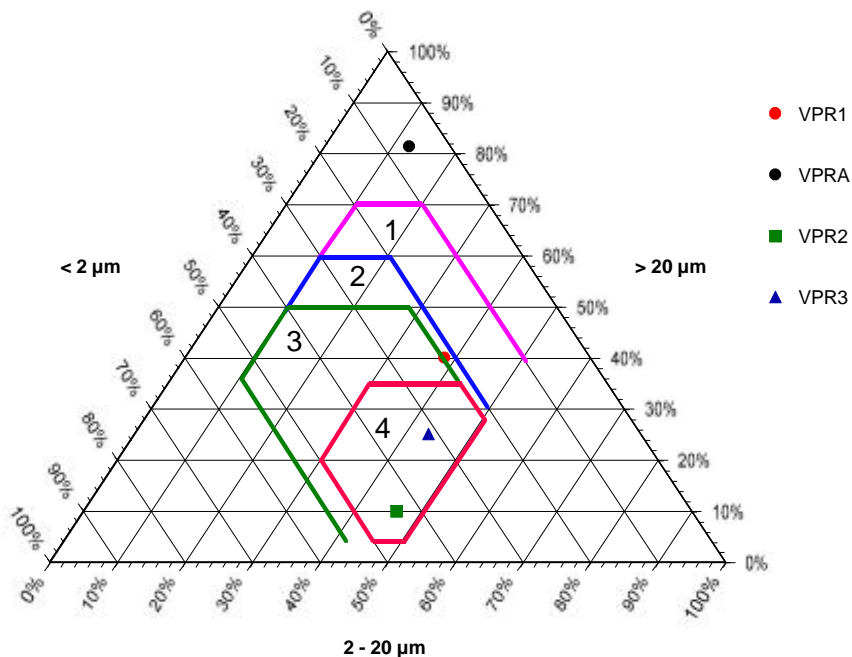


Figura 6.3.19 – Diagrama de Winkler da areia e argilas de Vale Preto. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira.

A projecção dos valores no diagrama de Winkler, figura 6.3.19, apontam para a eventual utilização destas argilas em materiais de construção mais nobres (tijoleira), apesar do resíduo > 63 μm de algumas argilas ser elevado.

A composição química das argilas é apresentada no quadro 6.3.22. Salienta se os teores mais elevados de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , maior perda ao rubro e os mais baixos teores de  $SiO_2$  e  $Na_2O$  ou conteúdo de minerais argilosos.

22 Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores e dos elementos menores vanádio e crómio das argilas do barreiro de Vale Preto.

Argilas	$SiO_2$ (%)	$Al_2O_3$ (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$MgO$ (%)	$TiO_2$ (%)	Perda ao rubro (%)	$SiO_2$ (%)	$K_2O$ (%)	$P_2O_5$ (%)	PR (%)	Cr	V
VPR1	68,64		5,70	1,09		0,15	0,04	2,89	0,12		101	96
	58,80	20,24		1,41	1,00		0,05	0,45		0,02	5,54	85
VPR3		17,22	6,21		1,04	0,15		0,83	3,20		4,54	186

O teor de flúor, determinado nestas argilas, é 0,074%, 0,092% e 0,080% em VPR1,

O pH das argilas também foi determinado, tendo se obtido para VPR1, VPR2 e VPR3, os valores de 6,12, 6,80 e 6,14 correspondentes a granularidade mais fina.

Os valores dos teores dos sais solúveis analisados nas argilas VPR1, VPR2 e VPR3

A maior percentagem de Na pode indicar remoção deste catião dos minerais possíveis, o que pode indicar a possível ocorrência de eflorescências, provenientes de sais solúveis existentes nestas argilas.

Quadro 6.3.23 – Análise química

Sais Solúveis (%)	VPR1	VPR2	VPR3
Cálcio ( $Ca^{2+}$ )	0,001	0,001	
Magnésio ( $Mg^{2+}$ )		0,001	0,004
Sódio ( $Na^+$ )	0,032		0,118
Potássio ( $K^+$ )	0,004	0,005	
Cloretos (Cl)		0,05	0,15
Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ )	0,01		0,02

## . Composição mineral

A composição mineral das argilas de Vale Preto é constituída, nas fracções grosseiras, por quartzo, moscovite (cujas grão lamelares podem ser observados à vista desarmada), e com teores reduzidos feldspatos e goethite.

Na fracção <2 µm, quadro 6.3.24 e figura 6.3.20, o mineral argiloso mais frequente é a ilite, constituindo 35% a 50% desta fracção. Subsidiariamente ocorrem também esmectite, acompanhadas de vestígios de interestratificados do tipo 10 – 14 Å e caulinite, em percentagens equitativas.

Quadro 6.3.24 – Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção < 2 mm, argilas do barreiro de Vale Preto.

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite (%)	Vestig. (%)
VPR1	23	39	38	Inter*
VPR2	27	48	26	Inter.*
VPR3	31	37	32	Inter*

\* Interestratificados do tipo 10 – 14 Å

A cristalinidade da ilite é elevada, segundo o procedimento de Segonzac (1967) e, a cristalinidade das esmectites é média a elevada, segundo os parâmetros de Thorez (1974).

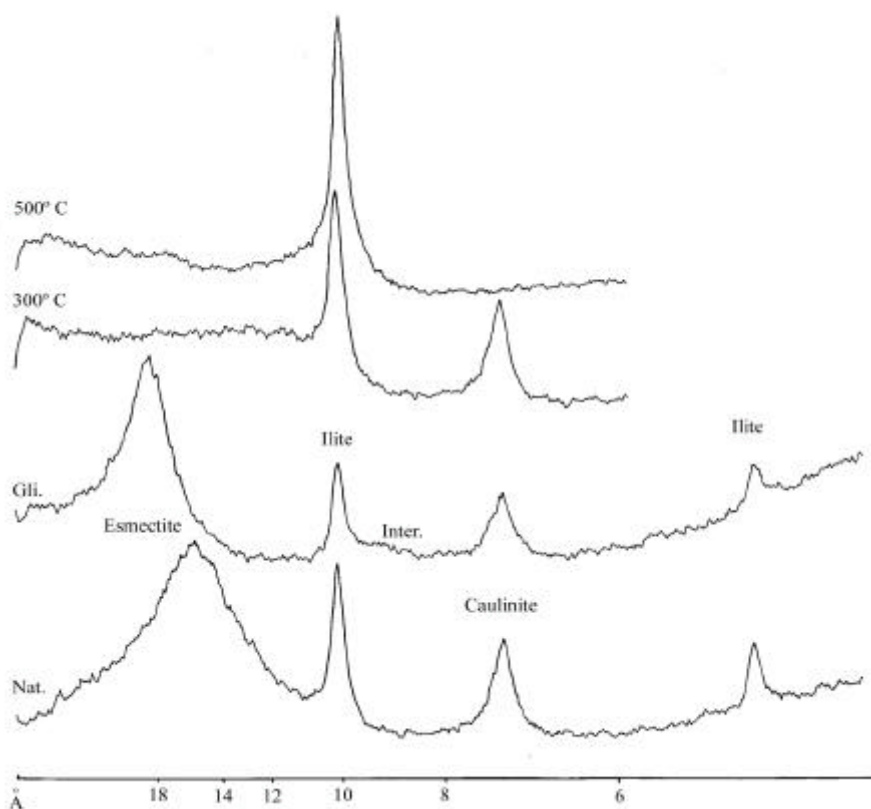


Figura 6.3.20 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2mm da argila VPR1, Nat.- natural; Gli. - glicolada; aquecida a 300° C; e aquecida a 500° C.

### . Superfície específica aparente

Os valores de superfície específica aparente, quadro 6.3.25, estão de acordo com teores da fracção < 2 µm e com a natureza dos minerais argilosos.

Quadro 6.3.25 – Valores da superfície específica aparente determinada pela adsorção do Azul de Metileno para as argilas de Vale Preto.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g )*
VPR1	165,7
VPR2	189,7
VPR3	177,3

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.3.2.2. Transformações cerâmicas

As propriedades cerâmicas durante a secagem dos corpos de prova das argilas de Vale Preto constam do quadro 6.3.26. A figura 6.3.21 representa o comportamento de um provete da argila VPR3.

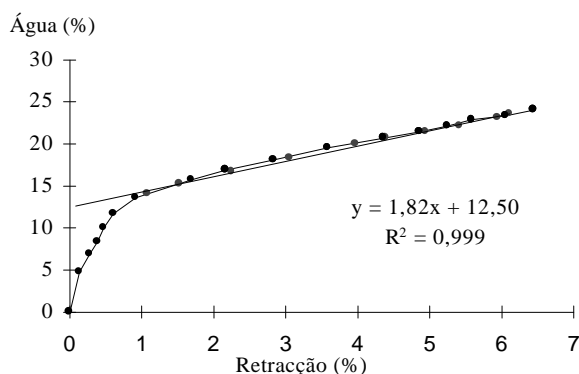


Figura 6.3.21 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila VPR3

Quadro 6.3.26 – Parâmetros das curvas de secagem

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
VPR1	12,91 ± 0,13	0,95 ± 0,06
VPR2	12,75 ± 0,18	0,58 ± 0,05
VPR3	12,36 ± 0,14	0,72 ± 0,01

Os valores obtidos para o ponto crítico das curvas de secagem são baixos (12,4% a 12,9%), indicando a necessidade de controlo, principalmente durante a primeira fase de secagem. As retracções apresentadas nos pontos críticos pelas argilas VPR2 e VPR3 são normais, indicando a argila VPR1 um valor acima da média, o que pressupõe também a necessidade de algum controlo após a passagem pelo ponto crítico, nomeadamente se se verificar, durante o processo, aumento na temperatura de secagem.

Os valores da percentagem de água relativa à humidade de equilíbrio, considerando os valores laboratoriais de humidade relativa ( $60 \pm 5 \%$ ) e de temperatura ( $22 \pm 2^\circ \text{C}$ ), é para VPR1, VPR2 e VPR3 de, 2,4%, 5,0% e 4,7%.

### .Cozedura

As transformações mais importantes durante a cozedura constam do quadro 6.3.27 e estão exemplificadas nas figuras 6.3.22, 6.3.23, 6.3.24 e 6.3.25.

A primeira variação de peso, relativa à água adsorvida e “zeolítica”, revela a presença de materiais com superfície específica elevada, comum em mineralogias ílticas-esmectíticas, pois a reacção atinge  $180^\circ \text{C}$ . As perdas que se registam variam entre 2,0% em VPR3 e 3,7% em VPR2.

Quadro 6.3.27 – Síntese do comportamento durante a cozedura observados a partir dos termogramas das argilas de Vale Preto.

		VPR1*		VPR2		VPR3	
ATG	Reacções	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta$ massa (%)	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta$ massa (%)	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta$ massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	51 - 180	-2,5	46 - 180	-3,7	53 - 180	-2,0
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	300 - 368	-0,4	253 - 313	0,7	247 - 306	-0,1
	Água de constituição	464 - 614	-2,5	455 - 619	-4,4	453 - 601	-2,7
	Total		-5,9		-8,8		-4,8
DSC	Reacções	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D energia</i>	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D energia</i>	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D energia</i>
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	80, 205	Endotérmica	83, 207	Endotérmica	88, 203	Endotérmica
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	325 $^\circ\text{C}$	Endotérmica	330 $^\circ\text{C}$	Endotérmica	300 $^\circ$	Endotérmica
	Água de constituição	501	Endotérmica	503	Endotérmica	508	Endotérmica
	Fase tipo espinela	932	Exotérmica	940	Exotérmica	945	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D dimensão</i>	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D dimensão</i>	Temperat. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>D dimensão</i>
Aquecimento	Quartzo $\alpha$ - quartzo $\beta$	573	Expansão	573	Expansão	Vest. (573)	Expansão
	Rearranjo de partículas	920	Contração	900	Contração	900	Contração
Sinterização	Solução/precipitação	1020	Contração	1000	Contração	-	Contração
Arrefecimento	Quartzo $\beta$ - quartzo $\alpha$	573 $^\circ\text{C}$	Contração	573	Contração	Vest. (573)	Contração
Total		$\Delta l/l_0$ (%) = - 3,2		$\Delta l/l_0$ (%) = - 1,9		$\Delta l/l_0$ (%) = - 5,7	

\*figuras 6.3.22, 6.3.23 e 6.3.24

*Figura 6.3.22 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila VPR1, à taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.23 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila VPR1, à taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100°*

*Figura 6.3.24 - Curva termodilatométrica, da argila VPR1, à taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*



*Figura 6.3.25 – Difractogramas da argila VPR1, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al - g-Alumina (?); H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

–

A segunda reacção relevante é atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, observando-se uma perda de massa elevada para a argila VPR2 (0,7%) e reduzida na argila VPR1 (0,1%).

O início da desidroxilação dos minerais argilosos acontece a cerca de 450 °C e pode prolongar-se até 620° C (VPR2), observando-se um máximo de entalpia cerca dos 500° C. Neste intervalo de temperaturas registam-se as maiores perdas de massa das reacções de cozedura, observando-se na argila VPR2 a maior perda (4,4%) e na VPR1 a menor perda (2,5%). O valor total das perdas de massa é de 5,9%, 8,8% e 4,8% para VPR1, VPR2 e VPR3.

O início da sinterização começa a observar-se a cerca de 900° C, registando-se na argila VPR3 um considerável aumento da contracção, não diferenciando as duas fases de sinterização, a de rearranjo de partículas e solução/precipitação, como se verifica em VPR1 e VPR2, entre 1000° C e 1020° C. A contracção registada na análise dilatométrica, foi de 3,2% na argila VPR1, 1,9% na VPR2 e 5,7% na VPR3.

A reacção exotérmica registada entre 930° C e 945° C é atribuída à nucleação de uma fase cristalina do tipo espinela. A nucleação da fase cristalina mulite não se observa nos termogramas gravimétrico e dilatométrico, pois a gama de temperaturas considerada (até 1000° C), não registou até às temperaturas normais desta reacção. No entanto, o crescimento desta fase pode ser observado, a partir de 1025° C, nos difractogramas realizados a partir dos provetes cozidos a diferentes temperaturas, figura 6.3.23. Outras fases formadas a elevada temperatura são a  $\gamma$ -alumina (?) e a hematite. O desaparecimento da moscovite observa-se entre 950° C e 1025° C e o desaparecimento do feldspato potássico, por fusão, tem lugar entre 1100° C e 1175° C.

### 6.3.2.3 Propriedades cerâmicas

#### . Plasticidade

Os resultados dos limites de consistência e índice de plasticidade são apresentados no quadro 6.3.28 e a projecção dos resultados na carta de plasticidade consta da figura 6.3.24. Os valores obtidos mostram que a argila VPR1 se situa na zona de extrusão óptima, sendo as restantes argilas projectadas fora do domínio mais favorável, na área de baixa plasticidade, sugerindo a necessidade de ser lotada com uma argila mais plástica.

*Quadro 6.3.28 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg.*

<i>Argilas</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>
VPR1	31,8	18,5	13,3
VPR2	46,8	22,7	24,1
VPR3	35,8	18,4	17,4

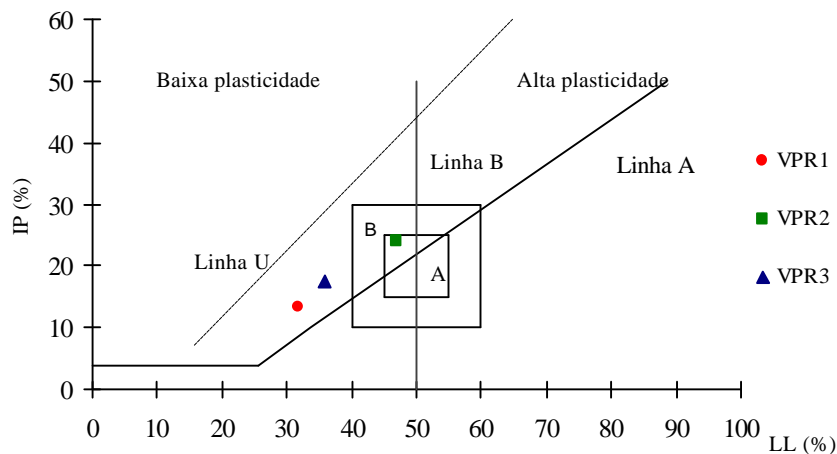


Figura 6.3.26 – Carta de plasticidade das argilas de Vale Preto com os domínios de Gippini, (1969). A - apetência elevada à conformação plástica; B - apetência intermédia à conformação plástica.

### . Conformação e secagem

As características de conformação e propriedades de aptidão cerâmicas, em seco, são apresentadas no quadro 6.3.29 e a sua projecção na figura 6.3.27.

Quadro 6.3.29 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110°C em condições normais das argilas de Vale Preto.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
VPR1	18,7	3,54 ± 0,09	84,91 ± 3,56	Laranja
VPR2	19,33 ± 0,52	6,47 ± 0,13	137,45 ± 10,96	Laranja
VPR3	19,7	4,79 ± 0,25	129,41 ± 7,43	Laranja

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

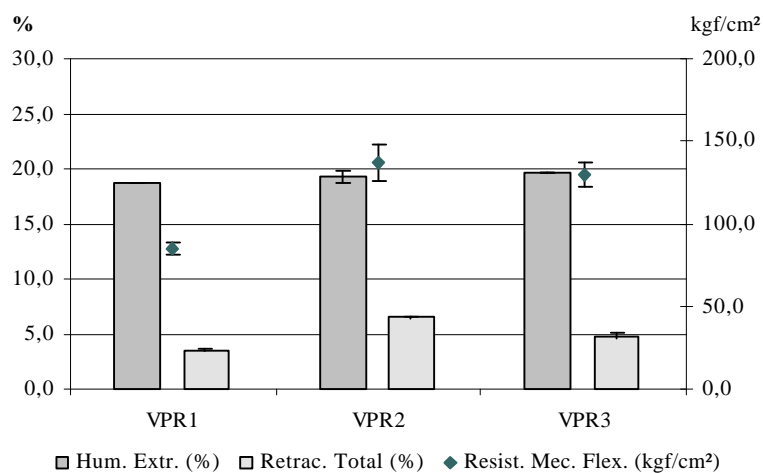


Figura 6.3.27 – Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos provetes do barreiro de Vale Preto.

Salienta-se, dos resultados obtidos, a relação directa entre os valores da retracção verde-seco e os valores de resistência à flexão, e os maiores valores destas propriedades cerâmicas na argila VPR2.

Verificou-se também que os provetes que permaneceram à temperatura ambiente começaram a apresentar coloração verde escura nas arestas, ao fim de 1 a 2 semanas, evoluindo a área corada até à total cobertura da superfície superior dos provetes. Este facto é atribuído à precipitação de sais de vanádio, cujo teor neste elemento é relativamente elevado nas argilas de Vale Preto, quadro 6.3.22, e também à sua elevada mobilidade, precipitando com a cor identificada quando o meio é ácido, tal como o pH destas argilas sugere.

### . Cozedura

Os resultados da cozedura a várias temperaturas são apresentados para cada uma das argilas, assim como os respectivos diagramas de cozedura, nos quadros seguintes:

Quadro 6.3.30 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VPR1 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	2,86 ± 0,13	88,72 ± 5,37	17,62 ± 0,12	*verdes escuras	Laranja
950° C	3,37 ± 0,13	90,97 ± 4,67	17,34 ± 0,14	*verdes escuras	Laranja
1025° C	4,08 ± 0,16	121,26 ± 4,89	16,05 ± 0,22	-	Laranja escuro
1100° C	6,08 ± 0,11	174,35 ± 11,77	12,04 ± 0,21	-	Vermelho
1175° C	8,42 ± 0,22	256,91 ± 4,95	6,18 ± 0,34	-	Vermelho escuro

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

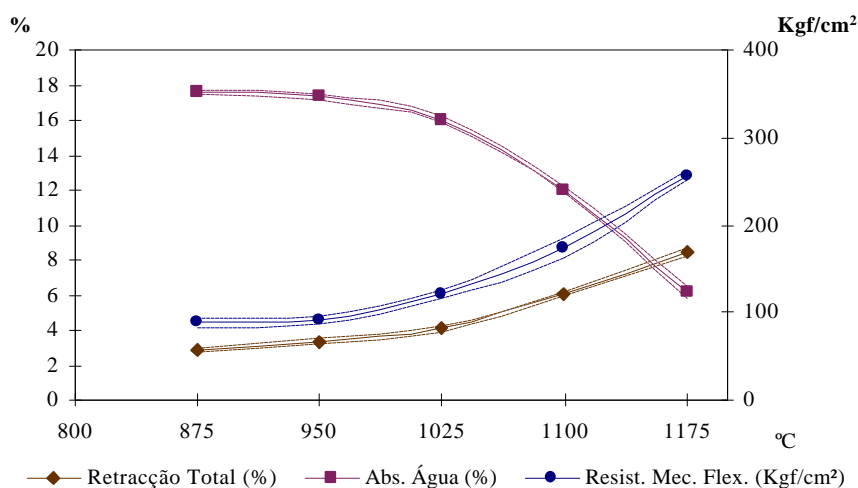


Figura 6.3.28 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VPR1 às temperaturas consideradas após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

De referir, relativamente à argila VPR1, quadro 6.3.30 e figura 6.3.28, a melhoria sistemática das propriedades cerâmicas com a subida de temperatura, sem atingir efeitos de sobrecozedura, não obstante a cor indicar o seu início a 1175°C. Desta forma, regista-se, a 875° C, valores de retracção total de 2,6%, de resistência mecânica à flexão de 88,7 kgf/cm<sup>2</sup> e de absorção de água 17,2%, enquanto a 1175° C estes valores evoluem para 8,4% de retracção total, 256,9 kgf/cm<sup>2</sup> de resistência mecânica à flexão e 6,18% de absorção de água.

O aparecimento de eflorescências verdes atribuídas a sais de vanádio a baixas temperaturas, embora em quantidades vestigiais, sugere a necessidade de introdução de aditivos adequados, objectivando evitar defeitos nas peças finais.

Quadro 6.3.31 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VPR2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,92 ± 0,11	188,46 ± 11,40	12,73 ± 0,46	*verdes escuras	Laranja
950° C	6,64 ± 0,21	264,61 ± 23,32	11,13 ± 0,46	-	Laranja
1025° C	8,87 ± 0,10	326,15 ± 26,57	9,58 ± 0,42	-	Laranja escuro
1100° C	11,72 ± 0,14	453,00 ± 31,47	3,52 ± 0,49	-	Vermelho
1175° C	11,82 ± 0,05	485,35 ± 17,84	2,10 ± 0,33	-	Vermelho escuro

\*vestigial; \*\*\*\* abundante

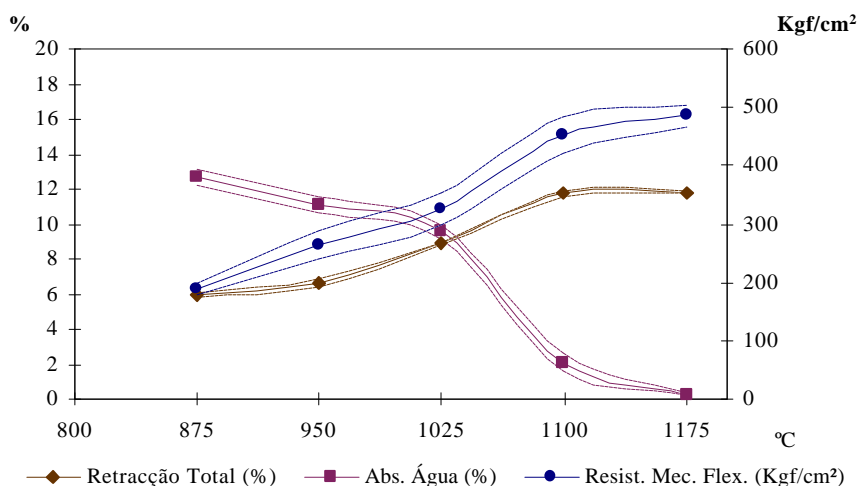


Figura 6.3.29 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VPR2 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

Os valores de resistência mecânica da argila VPR2, quadro 6.3.31 e figura 6.3.29, são bastante mais elevados, atingindo 485,4 kgf/cm<sup>2</sup> para a temperatura máxima. Considerando o baixo valor médio da absorção de água (3,2%), mas superior ao valor médio obtido a 1100° C (2,1%), conjuntamente com a cor vermelha escura dos provetes, indica o início da perda destas propriedades por efeito de sobrecozedura. Assim, os

valores obtidos na cozedura a 875° C são, na retracção total, 5,9%, o que significa que se observou um aumento dimensional de 0,5% considerando a retracção seco-cozido, o valor da resistência à flexão é de 188,5 kgf/cm<sup>2</sup> e, para a absorção de água, obteve-se o valor de 12,7%.

A ocorrência de eflorescências verdes atribuídas a sais de vanádio, que apresenta um teor elevado nesta argila, para as temperaturas de cozedura mais baixas, sugere a necessidade de junção de aditivos adequados, tendentes à sua minimização.

Os resultados das cozeduras mostram que os valores médios das propriedades cerâmicas da argilas VPR3, quadro 6.3.32 e figura 6.3.30, evoluem no sentido da melhoria das propriedades, registando-se a 875° C a retracção total de 5,9%, o valor da resistência mecânica à flexão de 122,8 kgf/cm<sup>2</sup> e 13,0% de absorção de água, a 1175°C o valor da retracção é de 9,41%, a resistência mecânica à flexão é de 273,9 kgf/cm<sup>2</sup> e a absorção de água é de 4,84%.

Quadro 6.3.32 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VPR3 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,30 ± 0,06	122,77 ± 2,91	13,04 ± 0,11	*verdes escuras	Laranja
950° C	5,16 ± 0,18	175,86 ± 8,98	12,27 ± 0,16	*verdes escuras	Laranja
1025° C	7,18 ± 0,06	209,92 ± 12,08	10,97 ± 0,07	-	Laranja escuro
1100° C	7,62 ± 0,11	209,99 ± 9,58	10,89 ± 0,06	-	Vermelho
1175° C	9,41 ± 0,14	273,92 ± 20,80	4,84 ± 0,42	-	Vermelho escuro
875° C (1°C/min 1h temp. max)	5,72 ± 0,24	166,00 ± 10,024	2,82 ± 0,32	*Verdes escuras	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

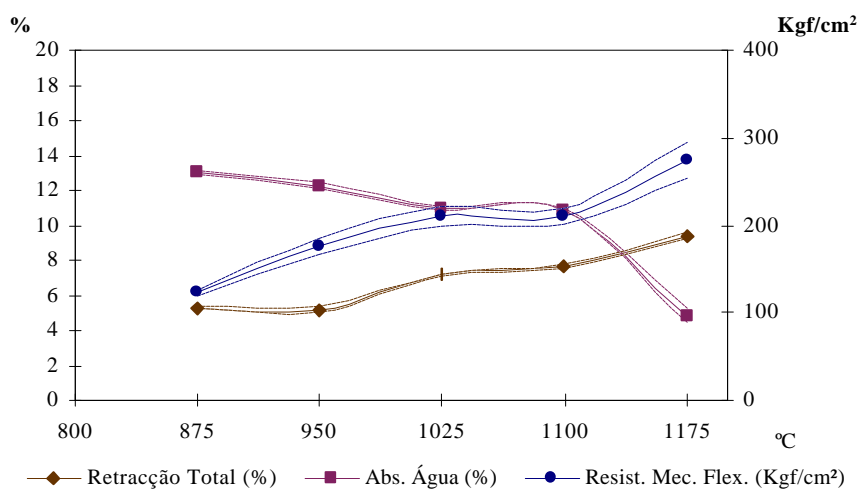


Figura 6.3.30 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VPR3 às temperaturas consideradas, após cozadura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima,

Registam-se também nesta argila eflorescências de vanádio de cor verde escura nos provetes cozidos às temperaturas mais baixas, e uma melhoria das propriedades cerâmicas obtidos a 875° C, com rampa de aquecimento lenta (1°C/min.) relativamente à cozadura com rampa mais rápida de 5° C/min., para a mesma temperatura, e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

#### 6.3.2.4 Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

Os corpos de prova sujeitos a reabsorção de água após secagem, quadro 6.3.33, apresentam perda de resistência mecânica à flexão entre 86% e 90%, para valores médios percentuais de água absorvida entre 4,36% e 8,02% e expansão média entre 0,25% e 0,57%.

Quadro 6.3.33 - Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão dos provetes secos e após reabsorção de água.

Reabsorção de água (após secagem) 99% de H.R).			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco - reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
VPR1	0,25 ± 0,019	4,36 ± 1,07	8,4 ± 1,1
VPR2	0,31 ± 0,083	6,40 ± 0,64	19,3 ± 6,7
VPR3	0,57 ± 0,029	8,02 ± 0,50	15,0 ± 3,6

Os valores médios a propriedades cerâmicas obtidas em provetes cozidos, depois de sofrerem absorção de água após secagem, constam nos quadros seguintes, para cada argila de Vale Preto estudada.

Quadro 6.3.34 – Propriedades cerâmicas dos provetes das argilas VPR1 submetido a reabsorção de água após secagem, e cozadura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	3,09 ± 0,08	90,87 ± 2,00	18,49 ± 0,24	-
1025° C	3,38 ± 0,18	100,04 ± 3,77	13,01 ± 8,36	-
1100° C	5,66 ± 0,16	149,36 ± 4,46	13,52 ± 0,43	-

\*vestigial; \*\*\*\* abundante

As alterações que se verificam nas propriedades cerâmicas dos provetes da argila VPR1 com reabsorção de água após secagem, quadro 6.3.34, relativamente aos sem reabsorção, são a menor retracção total e menor resistência mecânica para as duas temperaturas mais elevadas, uma vez que o valor médio da resistência mecânica à flexão a

950° C, é semelhante nas duas situações. No que concerne à absorção de água, ela é superior para a temperatura mais baixa e inferior para as temperaturas mais elevadas.

*Quadro 6.3.35 – Propriedades cerâmicas dos provetes das argilas VPR2 submetido a reabsorção de água após secagem, e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	7,43 ± 0,13	264,23 ± 24,32	11,39 ± 0,18	-
1025° C	6,90 ± 0,15	304,85 ± 14,75	7,06 ± 0,32	-
1100° C	6,76 ± 0,27	364,31 ± 24,13	3,56 ± 0,98	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

As alterações observadas em VPR2, quadro 6.3.35, são semelhantes às observadas em VPR1, mas o valor das resistências mecânicas à flexão são superiores.

Em VPR3, quadro 6.3.36, a retracção linear nos provetes com reabsorção de água, após secagem, é menor relativamente à que se verifica nos corpos sem reabsorção. Igualmente, a resistência mecânica à flexão também é inferior, mas com uma pequena quebra entre a temperaturas 950° C e 1025° C. A absorção de água é maior para a temperatura mais baixa e menor para as temperaturas seguintes, confirmando a ideia de formação da fase vítrea mais cedo do que corpos de prova sem reabsorção de água após secagem.

*Quadro 6.3.36 – Propriedades cerâmicas dos provetes das argilas VPR3 submetido a reabsorção de água após secagem, e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	5,45 ± 0,19	180,53 ± 8,61	12,76 ± 0,08	-
1025° C	6,04 ± 0,11	170,94 ± 7,51	9,23 ± 0,18	-
1100° C	6,77 ± 0,25	241,82 ± 17,10	7,25 ± 0,28	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

### **6.3.2.5 Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vale Preto**

As argilas de Vale Preto são exploradas em duas frentes verticais, em patamares distintos. Na praça do barreiro são constituídos lotes com as argilas das duas frentes, com o objectivo prioritário de promover a homogeneização das matérias primas comercializadas. No sector norte do barreiro iniciou-se a recuperação paisagística, através da suavização e florestação dos taludes.

A descoberta é significativa para oeste, dificultando o avanço da frente de exploração. Para sudoeste a cobertura é pouco espessa.



A composição mineral dos duros é constituída essencialmente por quartzo e moscovite e vestígios de feldspato potássico e plagioclase. A fracção argilosa é predominantemente, ilítica, tendo associada em percentagem inferior, esmectite e caulinite quantitativamente similares. Os resíduos ao peneiro 63  $\mu\text{m}$  variam, nos níveis mais argilosos, entre 2,7% e 10%, podendo atingir 16% nos lotes constituídos, resultando dos níveis mais arenosos, como VPR3, ou mesmo arenosos como VPRA. A composição química reflecte a granulometria e a composição mineral das argilas amostradas, observando-se em VPR2, mais argilosa, maiores percentagens de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , e  $\text{K}_2\text{O}$  e menores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . O pH das argilas é ácido, entre 6,12 e 6,80. Os sais solúveis não sugerem a ocorrência de eflorescências, apesar de se registarem algumas manchas difusas de tonalidade verde escuro, atribuídas a sais de vanádio.

Os valores obtidos da superfície específica aparente revelam o conteúdo mais ilítico da fracção argilosa e a granularidade mais grosseira das argilas.

Na transformação cerâmica destes materiais, os ensaios de secagem revelam pontos críticos avaliados em 12% e 13%, com contracções entre 0,5% e 1%, traduzindo a necessidade de controlo nesta fase do processo cerâmico. A humidade de equilíbrio dos corpos de prova apresentaram, em ambiente de laboratório, percentagens de 2,4%, na argila VPR1 e de 5,0% na argila VPR2 (com granularidade mais fina).

Na cozedura as maiores perdas de massa observam-se nas reacções de evaporação da água adsorvida e zeolítica, a temperaturas entre 50° C e 180° C e nas reacções de desidroxilação dos minerais argilosos, cujas perdas de massa totais variam entre 4,8% e 8,8%.

Para temperaturas mais elevadas observa-se a contracção dos corpos de prova, reveladora do início da sinterização (rearranjo de partículas) aproximadamente a 900°C. Entre 1000° C e 1020° C verifica-se outra contracção atribuída à segunda fase de sinterização (solução – precipitação) e rearranjo de partículas. A contracção total obtida situa-se entre 1,9% e 5,7%. As fases de alta temperatura, reveladas pelos difractogramas dos provetes cozidos, são uma fase cristalina intermédia do tipo espinela, observada a 1025° C e, para temperaturas mais elevadas, a formação de mulite, de  $\gamma$ -alumina (?) e o aumento de hematite.

As características apresentadas, relativamente à apetência e à extrusão, são boas para as argilas mais finas e médias para as argilas de plasticidade mais baixa, com resíduo mais elevado. O valor da humidade de extrusão variou entre 18,7% e 19,7% (base húmida). Os valores médios da retracção verde-seco situam-se entre 3,54% e 6,47%, respectivamente, para a argila mais grosseira e a mais fina. Relativamente à resistência mecânica, o valor mais baixo foi obtido para a argila mais grosseira (84,9  $\text{kgf/cm}^2$ ), enquanto para a argila mais fina foi de 137,5  $\text{kgf/cm}^2$ .

As propriedades adquiridas pelos corpos de prova, após cozedura, são boas a 875° C, onde os valores médios da retracção total variam entre 2,9% e 5,9%, os da resistência mecânica à flexão entre 88,7 kgf/cm<sup>2</sup> e 188,5 kgf/cm<sup>2</sup> e os de absorção de água entre 12 e 17%. Para a temperatura mais elevada os valores médios destas propriedades cerâmicas situa-se entre 8,4% e 9,4%, 256,9 kgf/cm<sup>2</sup> e 326,2 kgf/cm<sup>2</sup> e 2,1% a 6,1%, respectivamente para a retracção, resistência mecânica à flexão e absorção de água. Para a temperatura mais elevada os corpos de prova não apresentaram características de sobrecozedura, embora os provetes apresentem uma cor vermelha escura.

A ocorrência de eflorescências de cor verde escura nos provetes cozidos às temperaturas mais baixas, até 1025° C, é atribuída à precipitação de sais, essencialmente de vanádio, podendo subsidiariamente ocorrer também precipitação de sais de crómio. Este fenómeno pode ser contornado através da utilização de alguns aditivos, como a dolomite. Para a gama de teores em vanádio, observados nestas argilas, não será necessário uma adição superior a 3% deste mineral finamente moído, para inibir estas eflorescências.

As perdas de resistência mecânica à flexão observadas nos corpos de prova com reabsorção de água, após secagem, variam entre 86% e 90%. Após cozedura, os valores das propriedades cerâmicas são qualitativamente menores para as temperaturas superiores a 950° C, dado que, para esta temperatura, o comportamento dos provetes ser idêntico, com e sem absorção de água após secagem.

### 6.3.3. Barreiro da Meia Via

O barreiro de Meia Via, situa-se a Este de Torres Novas, cujas coordenadas relativas ao ponto central são para o meridiano e paralelo de 180,140 km e 285,760 km, respectivamente.

A geologia da zona, figura 6.3.31, segundo o extracto da carta geológica de Portugal, na escala 1:50 000, folha 27-C (Torres Novas) de Zbyszewski, *et al.* (1971) é constituída pelo “Complexo detrítico de Ota e Arneiro de Milhariças”, que é cartografado com a notação  $M^{1-4}$  e equivalente à unidade litoestratigráfica “Arenitos de Ota” de Barbosa (1995) e pelo “Complexo com vertebrados do Sarmoto-Ponteano e com intercalações calcárias” com notação  $M^{4-5}$  que equivale à unidade litoestratigráfica “Calcários de Almoester” ou à unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” quando os carbonatos são reduzidos. Esta situação verifica-se na zona do barreiro de Meia Via.



Figura 6.3.31– Extracto da carta geológica de Portugal, na escala 1:50 000, folha 27-C (Torres Novas) onde se situa o barreiro de Meia Via (Zbyszewski *et al.*, 1971).

A exploração do barreiro de Meia Via é realizada em frente única e num só patamar. O material, à medida que é extraído, é transportado para a unidade transformadora onde é lotado. A cobertura neste barreiro é pouco significativa e cinge-se a uma camada de material clástico e solo cuja espessura não é superior a 50 cm. Na frente observam-se ainda zonamentos centimétricos mais carbonatados, e, por vezes, nódulos de calcário muito desagregados que não deverão ser penalizantes destas matérias primas cerâmicas.

Nos barreiro identificaram-se e amostraram-se dois níveis de argilas, MVA1 e MVA2, com espessura de 7 m e 4 m cujas características macroscópicas se diferenciam pela ocorrência esporádica, no nível superior, de zonamentos carbonatados centimétricos e nódulos muito desagregados, figura 6.3.32.

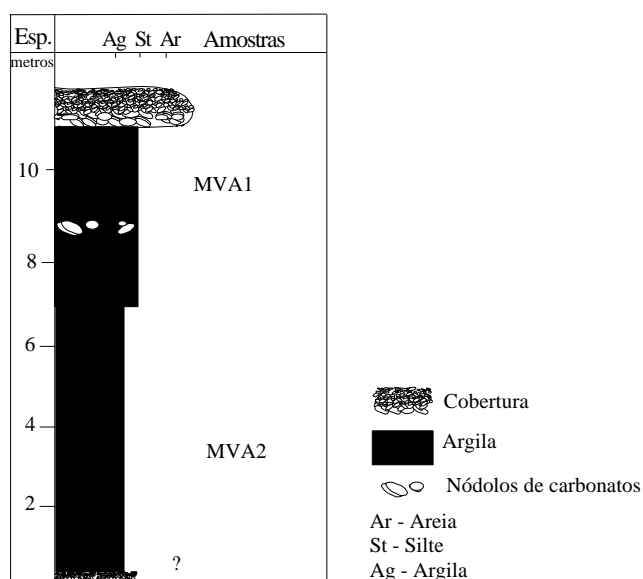


Figura 6.3.32 - Perfil litoestratigráfico do barreiro de Meia Via.

### 6.3.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas da Meia Via

As argilas estudadas apresentam as propriedades texturais, químicas e mineralógicas seguintes:

#### . Características texturais

As curvas granulométricas das argilas da região de Meia Via constam da figura 6.3.33 e os parâmetros granulométricos considerados do quadro 6.3.39.

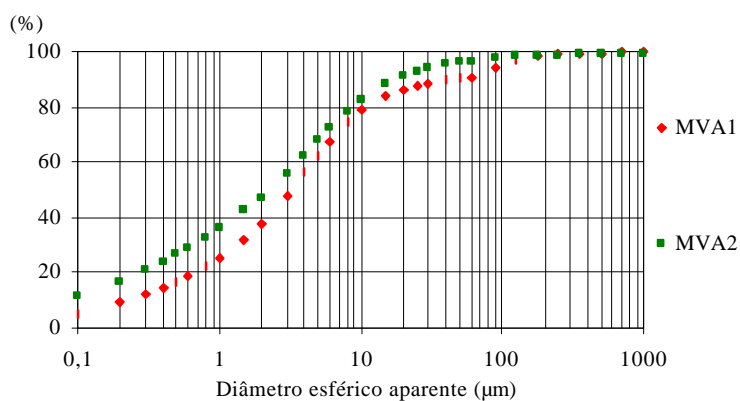


Figura 6.3.33 - Curvas granulométricas das argilas de Meia Via.

Quadro 6.3.37 - Parâmetros granulométricos das argilas de Meia Via.

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
MVA1	37,7	48,4	13,9	53,0	9,3	3,2
MVA2	47,4	44,0	8,6	49,3	3,3	2,3

Estas argilas revelam percentagens semelhantes das fracções argilosa e siltosa. A fracção arenosa (resíduo no peneiro 63  $\mu\text{m}$ ) é de 9,3% e 3,3% para MVA1 e MVA2. O valor do decil 50 é muito próximo do limite superior da fracção argilosa em MVA2 e ligeiramente mais elevado em MVA1.

O resultado da projecção no diagrama de Winkler, figura 6.3.34, mostra que estas argilas têm apetência, do ponto de vista granulométrico, para serem utilizadas em tijoleira, que são os materiais mais nobres pressupostos por este diagrama, apontando para uma boa qualificação cerâmica.

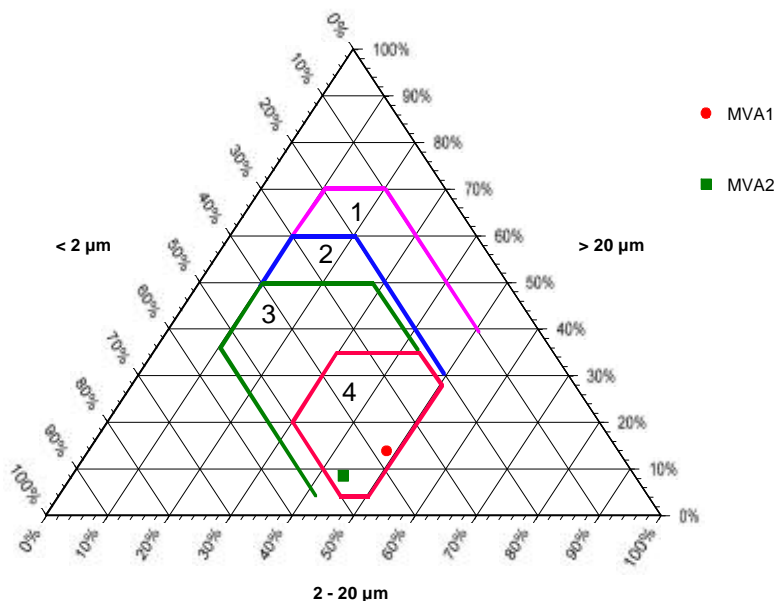


Figura 6.3.34 - Diagrama de Winkler das argilas de Meia Via. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3- Telha; 4 – Tijoleira.

### . Composição química

Os teores dos óxidos determinados, quadro 6.3.38, mostram valores relativamente elevados de MgO, indicando a ocorrência de minerais magnesianos (como clorite ou dolomite, minerais já referenciados em matérias primas provenientes da mesma unidade litoestratigráfica). O teor de CaO revela que o nível MVA2 deverá conter mais carbonatos, embora de forma disseminada, que juntamente com o teor de MgO sugere a ocorrência provável de carbonato de cálcio e magnésio (dolomite). O óxido alcalino com maiores teores mais elevados é K<sub>2</sub>O. O teor de flúor determinado nestas argilas foi 0,090% e 0,070% em MVA1 e MVA2.

Quadro 6.3.38– Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores e dos elementos menores vanádio e crómio das argilas da Meia Via.

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PR (%)	Cr (ppm)	V (ppm)
MVA1	59,70	19,40	7,77	1,89	0,99	0,47	0,06	0,71	3,57	0,26	5,01	165	96
MVA2	56,66	18,89	6,96	2,64	1,03	2,12	0,05	0,32	3,32	0,24	7,12	125	99

O pH registado nestas argilas foi de 7,71 para MVA1 e 8,62 para MVA2. Esta alcalinidade deverá estar associada ao conteúdo em carbonatos que deverá ser superior na MVA2, de acordo com a análise química.

### . Sais Solúveis

A análise de sais solúveis, quadro 6.3.39, efectuada na argila MVA2, indica que os valores dos iões analisados são baixos, não indiciando o aparecimento de eflorescências.

*Quadro 6.3.39 - Análise química quantitativa da determinação de sais solúveis*

<i>Sais Solúveis (%)</i>	<i>MVA2</i>
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,005
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,004
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,070
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,003
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,09
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,01

### . Composição mineral

A composição mineral das argilas MVA1 e MVA2 revelou serem constituídas por quartzo e filossilicatos, observando-se na fracção grosseira, quantidade apreciável de lamelas de moscovite. Acessoriamente ocorre feldspato potássico, dolomite e calcite (em especial na MVA2), e indícios de goethite, opala c/ct e anatase.

*Quadro 6.3.40 – Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção < 2 µm das argilas de Meia Via.*

<i>Argilas</i>	<i>Caulinite (%)</i>	<i>Ilite (%)</i>	<i>Esmectite (%)</i>	<i>Vestig. (%)</i>
MVA1	26	52	22	Inter.*
MVA2	26	55	21	Inter*

\* Interstratificados ilite – esmectite e ilite - vermiculite

Na fracção < 2 µm, quadro 6.3.42 e figura 6.3.35, o mineral argiloso mais importante é a ilite, ao qual está associada caulinite e esmectite com percentagens semelhantes.

A cristalinidade da ilite é elevada segundo a metodologia de Thorez (1974), em MVA1 e MVA2. A cristalinidade da esmectite, segundo Segonzac (1969), é também elevada em ambas as argilas.

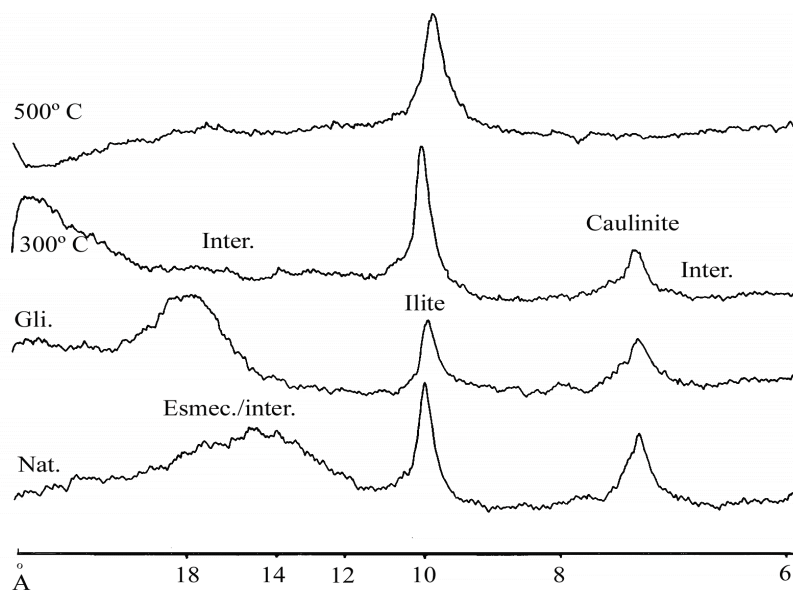


Figura 6.3.35 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2  $\mu\text{m}$  da argila MVA1, Nat. - natural, Gli. – glicolada, e aquecida a 300°C e 500°C.

### . Superfície específica aparente

Os valores resultantes do ensaio de determinação da superfície específica aparente, quadro 6.3.41, estão de acordo com a composição mineral da fracção <2  $\mu\text{m}$ , essencialmente ilítica, e com a quantidade de fracção <63  $\mu\text{m}$ .

Quadro 6.3.41 – Valor da superfície específica aparente obtido pelo método da adsorção, do Azul de Metileno, nas argilas de Meia Via.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
MVA1	175
MVA2	149

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.3.3.2. Transformações cerâmicas

#### . Secagem

Os parâmetros obtidos das curvas de secagem, figura 6.3.36 e quadro 6.3.42, mostram que as argilas de Meia Via não apresentam indícios de dificuldade de secagem, sendo o valor da média dos pontos críticos 15,51% e 13,84%, para MVA1 e MVA2, com retracções entre 0,80% e 0,90%. O valor mais baixo do ponto crítico de MVA2 resulta da granularidade mais fina desta argila.

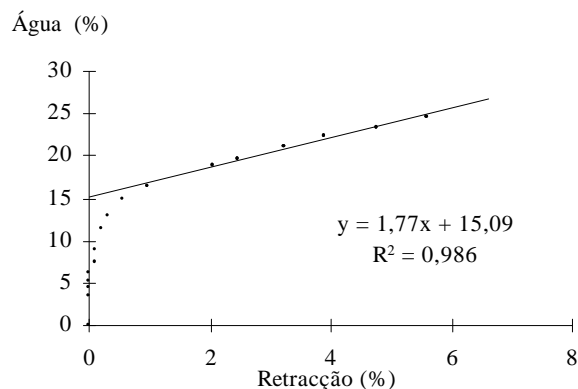


Figura 6.3.36– Curva de secagem de um corpo de prova da argila MVA1.

Quadro 6.3.42 – Parâmetros das curvas de secagem.

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
MVA1	15,51 ± 0,31	0,81 ± 0,04
MVA2	13,84 ± 0,12	0,83 ± 0,11

### .Cozedura

As transformações mais importantes que ocorrem durante a cozedura constam do quadro 6.3.43, que reúne a informação contida nas curvas térmicas evidenciadas nas figuras 6.3.37, 6.3.38, 6.3.39. A figura 6.3.40 reúne o conjunto de difractogramas obtidos para diferentes temperaturas de cozedura.

Assim, a primeira transformação registada indica perdas de massa de 2,14% em MVA1 e 1,83% em MVA2, entre 50° C e 214° C, correspondendo a reacções endotérmicas resultantes da evaporação de água adsorvida e “zeolítica” dos minerais argilosos.

A reacção seguinte, que pode ser observada nos termogramas, processa-se à temperatura de 285° C e é atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, como a goethite. A perda de massa registada nesta reacção é de 0,47% na argilas MVA1 e 0,48% na MVA2.

A reacção endotérmica, à qual corresponde uma perda de massa de 3,5% entre 470° C e 583° C na argila MVA1 e 3% entre 462° C e 580° C na argila MVA2, corresponde à desidroxilação dos minerais de argilosos.

Regista-se também uma reacção endotérmica com perdas de massa, mais significativa em MVA2 (2,44%) e vestigial em MVA1 que tem lugar às temperaturas de, aproximadamente, 700° C e 850° C, que corresponde à decomposição de dolomite.



Quadro 6.3.43– Síntese do comportamento durante a cozedura observadas nos termogramas das argilas do barreiro de Meia Via.

		MVA1*		MVA2	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	49,4 - 210	- 2,15	47,3 – 207	- 1,83
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	Vest. (289°C)	- 0,60	285	- 0,49
	Água de constituição	470 – 584	- 3,52	462 – 537	- 2,90
	Decomposição dos carbonatos	Vest. (750 e 850)	-	670 – 734	- 2,44
Total			- 6,27		- 7,66
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	52,7	Endotérmica	83	Endotérmica
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	Vest. (294)	Endotérmica	Vest. (304°C)	Endotérmica
	Água de constituição	514	Endotérmica	511 (630)	Endotérmica
	Decomposição dos carbonatos	Vest. (760 e 855)	Endotérmica	699 e 870	Exotérmica
	Fase tipo espinela	960	Exotérmica	903	Exotérmica
	Nucleação da Mulite	1000	Exotérmica	976	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão
Aquecimento	Quartzo $\alpha$ - quartzo $\beta$	Vest. (573°C)	Expansão	Vest. (573° C)	Expansão
Sinterização	Rearranjo de partículas	850	Contração	843	Contração
	Solução/precipitação	960	Contração	950	Contração
Arrefecimento	Quartzo $\beta$ - quartzo $\alpha$	Vest. (573°C)	Contração	573	Contração
Total			$\Delta l/l_0$ (%) = - 5,3		$\Delta l/l_0$ (%) = - 4,2

\* figuras 6.3.37, 6.3.38 e 6.3.39

As reacções exotérmicas que ocorrem entre 900° C e 1000° C, assinaladas em ambas as argilas, são atribuídas à formação de fases cristalinas tipo espinela e depois à formação de mulite. Estas novas fases cristalinas podem observar-se no difractograma correspondente a 1025° C e temperaturas superiores aos quais se associa também o crescimento de hematite. A temperaturas superiores, 1100° C e 1175° C, constata-se o crescimento de mulite e hematite, o desaparecimento da fase tipo espinela e o aparecimento da fase cristalina  $\gamma$ -alumina (?).

*Figura 6.3.37 - Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila MVA1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.38 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila MVA1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.39 - Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila MVA1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.40 – Difractogramas da argila MVA1, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al - g-Alumina (?); H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

Nas curvas termodilatométricas após uma dilatação cerca de 1% até 800° C, inicia-se a contracção nas duas argilas, que corresponde ao começo da sinterização, evoluindo sem separação evidente das fases de rearranjo de partículas e solução/precipitação.

No arrefecimento, a passagem pelos 573° C, é marcada por uma ligeira contracção, por efeito da transformação alotrópica quartzo- $\beta$  para quartzo- $\alpha$ .

A contracção total do corpo de prova da argila MVA1 foi 5,4% e da MVA2 foi 4,2%. As transformações mineralógicas que se observam no conjunto de difractogramas às temperaturas consideradas, figura 6.3.38, são o desaparecimento das moscovites entre 950 e 1025° C, e dos feldspatos, onde as plagioclases que ocorrem vestigialmente desaparecem entre 950° C e 1025° C e os feldspatos potássicos entre 1100° C e 1175° C.

A formação de novas fases cristalinas é observada a 1025° C, com uma fase intermédia atribuída à espinela. Os picos relativos a mulite, que aumentam nos difractogramas correspondente a temperaturas superiores e vestígios de  $\gamma$ -alumina (?), são claramente identificados a 1175° C.

### 6.3.3.3 Propriedades cerâmicas

#### . Plasticidade

Os limites de consistência e índice de plasticidade constam do quadro 6.3.44, enquanto que a projecção na carta de plasticidade é feita na figura 6.3.41. Considerando os domínios de Gippini (1969), mostram que as argilas de Meia Via têm boa apetência para serem utilizadas na conformação plástica.

Quadro 6.3.44 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg.

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
MVA1	48,2	27,7	20,5
MVA2	34,6	21,6	13,0

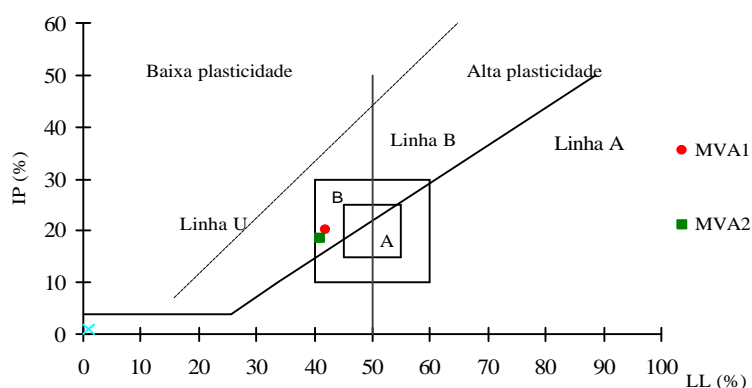


Figura 6.3.41 – Carta de plasticidade das argilas da Meia Via com os domínios de Gippini (1969). A – apetência óptima para a conformação plástica; B –apetência adequada para conformação plástica.

## . Conformação e secagem

Os valores de extrusão e as propriedades cerâmicas obtidas em corpos de prova de cada argila constam do quadro 6.3.45 e estão projectados na figura 6.3.42.

Quadro 6.3.45 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C condições normais das argilas de Meia Via.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
MVA1	20,2	6,02 ± 0,13	89,86 ± 7,97	Laranja claro
MVA2	18,4	5,82 ± 0,15	94,38 ± 5,54	Laranja claro

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

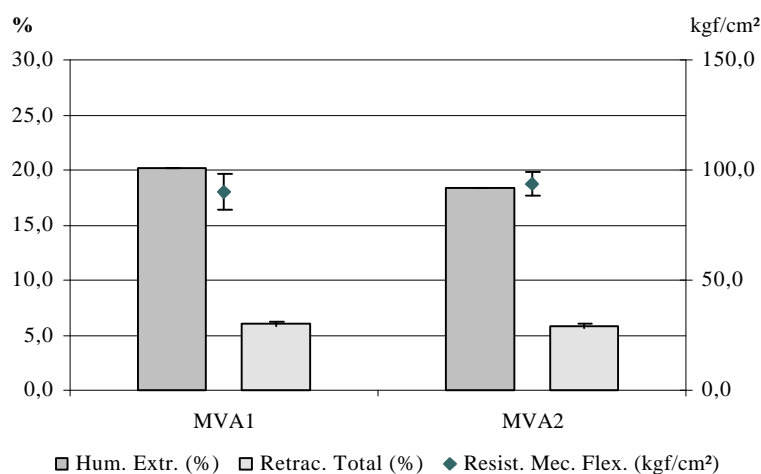


Figura 6.3.42 – Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem de argilas do barreiro de Meia Via.

Estes valores mostram uma extrusão realizada com humidade intermédia, a retracção total é semelhante nas duas argilas e a resistência mecânica à flexão apresenta valores médios de 89,9 kgf/cm<sup>2</sup> e de 94,4 kgf/cm<sup>2</sup> para as argilas MVA1 e MVA2.

## . Cozedura

Os resultados das médias dos valores e dos desvios padrão obtidos nos ensaios de aptidão cerâmica efectuados aos corpos de prova MVA1 e MVA2, cozidos à temperaturas consideradas, constam dos quadros 6.3.46 e 63.47 e figuras 6.3.43 e 6.3.44.

O comportamento dos provetes de MVA1 mostram que, até 1100° C, as propriedades cerâmicas melhoram, observando-se o aumento dos valores da retracção e da resistência mecânica à flexão e a diminuição dos valores da absorção de água. Os valores obtidos no ensaio dos corpos de prova cozidos a 1175° C, sugerem início de sobrecozedura, pois verifica-se a manutenção do mesmo valor de resistência mecânica, a diminuição do valor médio da retracção relativamente ao valor registado na temperatura de 1100° C, pressupondo o início do efeito de dilatação e, também, o valor médio baixo da absorção de água.

Quadro 6.3.46 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila MVA1 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,70 ± 0,19	180,43 ± 17,44	15,20 ± 0,16	Branças*	Laranja
950° C	6,07 ± 0,21	226,72 ± 18,08	14,27 ± 0,31	-	Vermelho claro
1025° C	8,91 ± 0,12	328,23 ± 12,01	7,79 ± 0,34	-	Vermelho
1100° C	10,84 ± 0,29	362,64 ± 23,24	5,72 ± 0,47	-	Vermelho escuro
1175° C	9,95 ± 0,18	362,27 ± 25,55	1,07 ± 0,26	-	Vermelho escuro
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,67 ± 0,09	202,71 ± 10,66	14,23 ± 0,09	Branças *	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

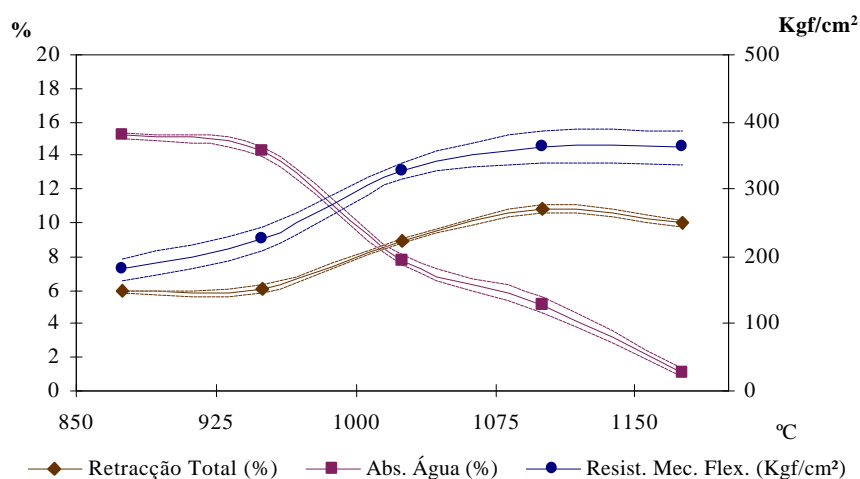


Figura 6.3.43 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila MVA1 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

De referir, também, o aparecimento de eflorescências, de sulfatos de cálcio, (apesar de serem vestigiais e de ocorrerem só nos provetes cozidos à temperatura mais baixa considerada) bem como a melhoria das propriedades dos provetes cozidos a 875° C com ciclo de cozedura mais lento, situando-se aproximadamente entre os valores obtidos a 875° C e a 950° C nos ciclos mais rápidos.

Relativamente às propriedades dos provetes da argila MVA2, observa-se ainda evolução das propriedades cerâmicas até à temperatura 1100° C. A 1175° C verifica-se uma queda, principalmente no valor médio da resistência à flexão (passando de 337,5 para 251,6 kgf/cm<sup>2</sup>) e da retracção (dilata relativamente aos provetes cozidos à temperatura 1100° C).

Quadro 6.3.47 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila MVA2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retração Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,16 ± 0,24	125,47 ± 10,05	15,32 ± 0,45	-	Laranja
950° C	5,48 ± 0,25	226,65 ± 15,58	13,45 ± 0,43	-	Laranja
1025° C	8,29 ± 0,24	305,29 ± 24,61	9,40 ± 0,25	-	Laranja escuro
1100° C	9,41 ± 0,23	337,52 ± 28,10	7,92 ± 0,29	-	Vermelho
1175° C	7,23 ± 0,10	251,58 ± 16,82	6,13 ± 0,55	-	Vermelho escuro
875° C ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,62 ± 0,14	203,33 ± 16,23	4,60 ± 0,40	-	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

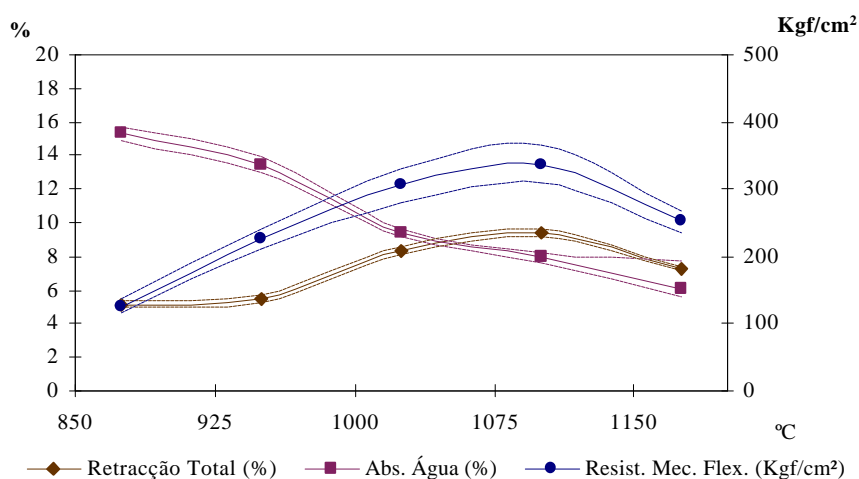


Figura 6.3.44 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas da argila MVA2 após cozedura com taxa 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

#### 6.3.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

As modificações observadas nas propriedades cerâmicas das argilas de Meia Via, quando os corpos de prova são sujeitos a reabsorção de água, após secagem, são apresentadas nos quadros 6.3.48, 6.3.49 e 6.3.50.

Quadro 6.3.48 - Propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão dos provetes secos e após reabsorção de água.

Argilas	Reabsorção de água (99% de H.R.)		
	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco - reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
MVA1	0,29 ± 0,097	6,99 ± 0,34	16,98 ± 3,80
MVA2	0,21 ± 0,096	5,91 ± 0,78	29,81 ± 4,36

Dos resultados obtidos conclui-se que MVA1 é mais susceptível à reabsorção de água após secagem, verificando-se nela maior expansão e aumento de peso e, conseqüentemente, menor valor de resistência à flexão.

Os valores das propriedades resultantes deste efeito após cozedura são mostrados, para cada uma das argilas, nos quadros seguintes:

*Quadro 6.3.49 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila MVA1 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,59 ± 0,16	263,12 ± 19,03	13,77 ± 0,63	-
1100° C	12,66 ± 0,28	420,13 ± 47,39	0,18 ± 0,021	-

Na argila MVA1, relativamente aos valores sem absorção de água, observam-se perdas nas propriedades ensaiadas.

*Quadro 6.3.50 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila MVA2 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	7,28 ± 0,15	255,66 ± 15,13	13,17 ± 0,53	-
1025° C	7,65 ± 0,20	282,80 ± 26,87	9,94 ± 0,37	-
1100° C	11,13 ± 0,25	439,21 ± 28,50	0,89 ± 0,11	-

A argila MVA2 tem um comportamento semelhante à MVA1, embora menos pronunciado.

### **6.3.3.5. Síntese das características e propriedades cerâmicas das argilas de Meia Via**

O barreiro da Meia Via é explorado numa só frente que tem a altura de 15 m. A cobertura, de cascalheiras e solo, é reduzida (0,5 a 1 m). Apresenta dois níveis macroscopicamente diferenciados onde se amostraram as argilas que foram estudadas.

Os parâmetros granulométricos indicam que o material é silto-argiloso sendo o resíduo ao peneiro 63 µm de 9,3% para MVA1 e 3,2% para MVA2. As argilas são ílíticas, ocorrendo secundariamente, em quantidades similares, caulinite e esmectite e, vestigialmente, interestratificados do tipo 10-14 Å. Salienta-se também, a ocorrência de dolomite e calcite, especialmente em MVA2, embora em quantidade reduzida, facto



confirmado pelos teores mais elevados de CaO e MgO que esta argila apresenta. O teor em flúor é de 0,070% na argila MVA1 e 0,090% na argila MVA2.

O comportamento cerâmico, durante a secagem, evidencia pontos críticos relativamente elevados. Na cozedura, as perdas de peso iniciais estão associadas a reacções endotérmicas correspondentes à evaporação da água adsorvida e “zeolítica” da ordem de 2%. A desidroxilação dos hidróxidos de ferro origina reacções endotérmicas e perdas de massa da ordem de 0,5% a 290° C e, para temperaturas entre 460° C e 580° C é registada a perda de massa entre 3% e 3,5% relacionada com a desidroxilação dos minerais argilosos. A temperaturas mais elevadas regista-se a formação intermédia de uma fase tipo espinela e, acima de 1025° C, a ocorrência de mulite e  $\gamma$ -alumina (?).

A carta de plasticidade sugere boa apetência para a argila ser conformada por extrusão. Os ensaios tecnológicos indicam humidade de extrusão entre 18% e 20%, retracção média de 6% e resistência mecânica à flexão da ordem de 90 kgf/cm<sup>2</sup>. Na cozedura a diferentes temperaturas, as propriedades destas argilas vão melhorando, apresentando na temperatura máxima indícios de sobrecozedura. As propriedades das argilas cozidas a 875° C (a 1° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima) situam-se entre os valores obtidos para o ciclo de 5° C/min. entre as temperaturas de 875°C e 950°C. As propriedades cerâmicas após cozedura dos provetes com reabsorção de água após secagem, de ambas as argilas, não são praticamente afectadas. No entanto, a resistência mecânica, logo após absorção de água, diminui para 18% em MVA1, relativamente ao valor em seco, e 31% em MVA2, para quantidades de água absorvida entre 5% e 6%.

#### 6.3.4. Barreiro da Portela

O barreiro da Portela situa-se a sudeste de Tomar, com coordenadas 180,300 km e 285,750 km, relativas ao ponto central, para o meridiano e paralelo.

Este barreiro foi seleccionado por ser o único em actividade entre os pequenos barreiros situados a oeste do rio Nabão, mas tem reservas já muito limitadas.

As argilas aparecem sob cascalheiras grosseiras atribuídas à unidade litostratigráfica dos conglomerados da Serra de Almeirim (Barbosa, 1995), culminando por depósito, também muito cascalhento, atribuído a um terraço fluvial do Tejo (Martins, 1999). A cartografia geológica não o assinala, sendo no entanto possível observar o seu afloramento *in situ*, especialmente onde a cota é superior a 120 m, numa faixa entre Tomar e o rio Zêzere, limitada a Norte pela povoação Serra e a Sul pela povoação Portela.

Nesta zona, a espessura da unidade litostratigráfica “Argilas de Tomar” não deverá ser superior a 10 metros.

O barreiro da Portela é explorado actualmente numa frente única e num só patamar, sendo o material extraído lotado com argilas provenientes do barreiro de Vale Preto.

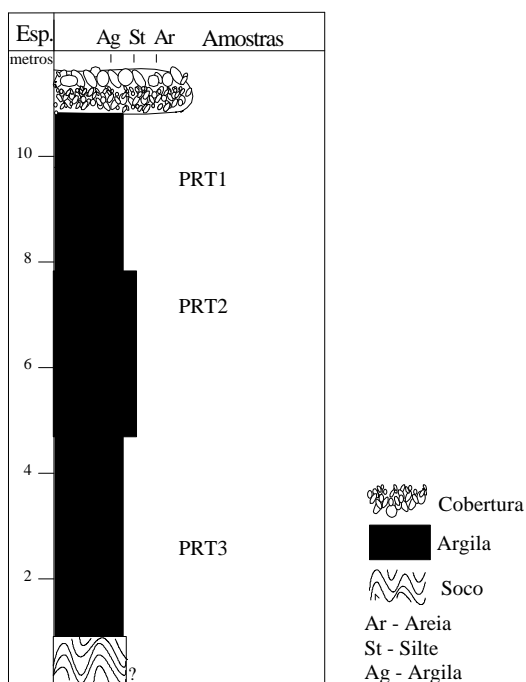


Figura 6.3.45 - Perfil litostratigráfico do barreiro da Portela

São três os níveis argilosos macroscopicamente identificados, diferenciados e amostrados, aos quais atribuímos as referências PRT1, PRT2 e PRT3, e cujas espessuras são da ordem de 2,5 m, 2,5 m e 3m, respectivamente do topo para a base, figura 6.3.45.

O nível superior é distinto dos subjacentes por possuir um aspecto marmoreado, resultante de hidromorfismo temporário caracterizado por períodos alternados de

inundação e seca, a que se associa a diferenciação de permeabilidade, provocando oxidação, ou dissolução e remobilização dos hidróxidos de ferro, resultando na coloração mais clara observada no painel deste barreiro, a partir de perfurações de raízes ou das fendas de diaclasamento, tal como se observa no nível superior do barreira de Asseiceira. Nos níveis inferiores a coloração é amarelada e homogénea.

O aspecto macroscópico das argilas amostradas revela elevada frequência de moscovite e quartzo e predomínio das facções silto-argilosas.

Os materiais de cobertura são essencialmente cascalhentos, podendo os clastos maiores atingir um diâmetro médio das ordem da dezena de centímetros. A espessura desta camada é de cerca de 2 m.

#### 6.3.4.1 Propriedades texturais e composicionais das argilas da Portela

##### . Características texturais

Nas características texturais, figura 6.3.46 e quadro 6.3.51, deve salientar-se o valor distinto da fracção > 63  $\mu\text{m}$ , mais elevado na argila PRT2 (21,5%) e mais reduzido em PRT3 (1%). A fracção argilosa é dominante na argila PRT2 (42,1%), enquanto que nas argilas PRT1 e PRT3 é a fracção siltosa a mais representada, com 49,0% e 55,8% respectivamente.

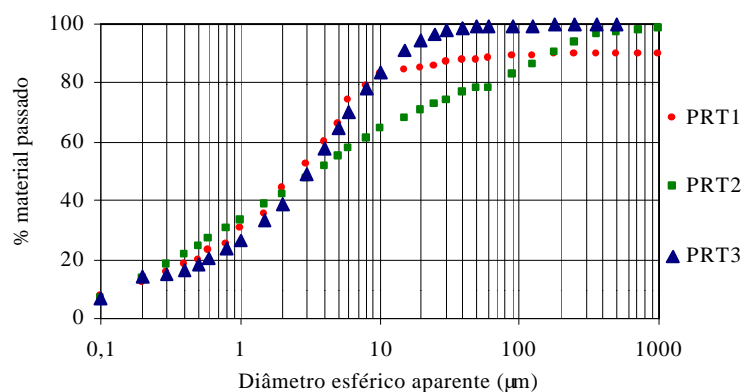


Figura 6.3.46 – Curvas granulométricas das argilas da Portela.

Quadro 6.3. 51 - Parâmetros granulométricos das argilas de Portela.

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 $\mu\text{m}$ (%)	> 20 mm (%)	2-63 $\mu\text{m}$ (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
PRT1	35,5	49,0	15,5	52,0	12,5	3,7
PRT2	42,1	28,3	29,5	36,3	21,5	3,6
PRT3	38,9	55,8	5,3	60,1	1,0	3,1

Na projecção no diagrama de Winkler, figura 6.3.47, e, considerando a conformação por extrusão, PRT1 e PRT2 indiciam boa apetência para os produtos de maior valor acrescentado, situando-se a projecção de PRT1 no campo 4 e PRT2 no campo

3, próximo do limite do campo 4. A argila PRT3 cai fora dos campos considerados por Winkler, indiciando necessidade de lotação com outra mais grosseira, com fracção >20 µm mais abundante.

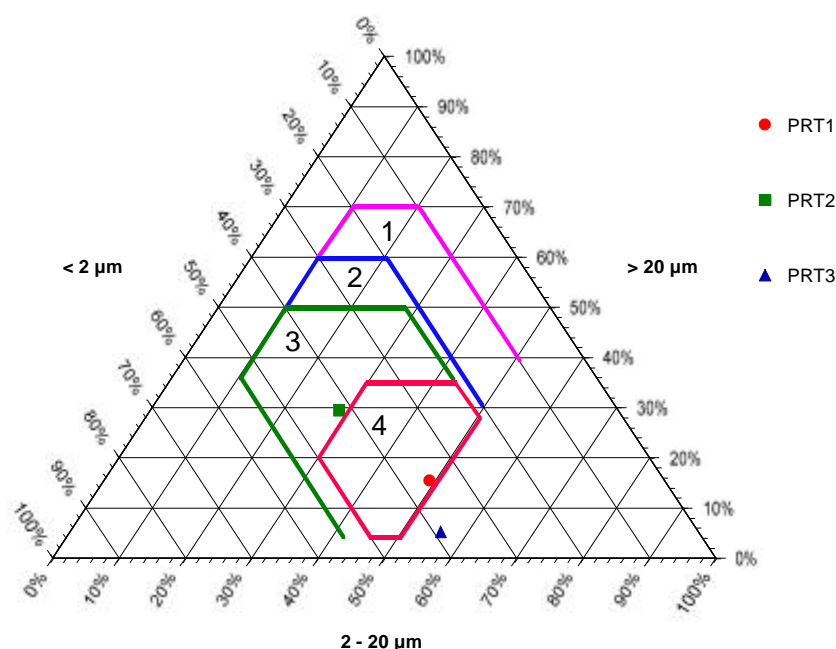


Figura 6.3.47 – Diagrama de Winkler das argilas da Portela. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira.

### . Composição química

No quadro 6.3.52 são apresentados os teores dos elementos maiores e dos elementos menores das argilas da Portela. Da sua análise verifica-se que a variação, nas argilas, do teor em  $Fe_2O_3$  é semelhante ao de  $Al_2O_3$ , tal como a perda ao rubro. O óxido alcalino mais representado é  $K_2O$ . Salienta-se em particular, o teor em  $MgO$ , que aumenta para a base. O teor de  $SiO_2$ , mais elevado em PRT2, está conforme com a sua fracção arenosa.

Quadro 6.3.52 – Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores e menores de crómio e vanádio das argilas do barreiro da Portela.

Argilas	$SiO_2$ (%)	$Al_2O_3$ (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$MgO$ (%)	$TiO_2$ (%)	$CaO$ (%)	$MnO$ (%)	$Na_2O$ (%)	$K_2O$ (%)	$P_2O_5$ (%)	PR (%)	Cr (ppm)	V (ppm)
PRT1	55,26	23,21	9,28	0,29	1,04	0,01	0,01	0,08	3,07	0,08	7,01	141	5
PRT2	67,13	17,60	5,05	0,48	1,00	0,03	0,02	0,10	2,74	0,13	5,23	97	87
PRT3	57,39	21,57	8,24	1,31	1,05	0,23	0,11	0,17	3,54	0,15	5,94	136	113

O teor em flúor determinado nestas argilas é de 0,054%, 0,056% e 0,078% na PRT1, PRT2 e PRT3.

O pH das argilas também foi determinado, tendo-se obtido os valores de 5,0 na argila PRT1, 5,9 na PRT2 e 7,1 na PRT3.

### . Sais solúveis

Os valores dos sais solúveis analisados nas argilas do barreiro da Portela estão representados no quadro 6.3.53.

Quadro 6.3.53 – *Análise química quantitativa dos sais solúveis das argilas do barreiro da Portela.*

Sais Solúveis (%)	PRT1	PRT2	PRT3
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,0002	0,001	0,001
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,0002	0,001	0,002
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,004	0,010	0,006
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,001	0,003	0,002
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,01	0,02	0,25
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,01	0,02	0,04

Os baixos valores dos sais solúveis não indicam a ocorrência de eflorescências constituídas por aqueles iões.

### . Composição mineral

A composição mineral é constituída por quartzo e filossilicatos (ilite/moscovite) como minerais mais abundantes e, como acessórios, feldspato potássico, plagioclase e vestígios de goethite (com maior expressão em PTR1), anatase e opala c/ct. A fracção argilosa, quadro 6.3.54, apresenta no nível superior (PRT1) maior percentagem de caulinite, facto confirmado pela maior perda ao rubro que se verifica nesta argila, diminuindo para a base onde possui uma percentagem idêntica à ilite na argila PRT2. Em PRT3 a ilite é o mineral argiloso mais frequente, seguido da caulinite. O teor em esmectite aumenta para a base, atingindo o valor de 22% da fracção argilosa, assinala-se igualmente a existência de vestígios de clorite, facto que confirma o maior teor de MgO verificado, quadro 6.3.54.

Quadro 6.3.54 – *Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX, da fracção <2 mm, das argilas da Portela.*

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite (%)	Vestig. (%)
PRT1	66	34	-	-
PRT2	47	45	8	-
PRT3	31	47	22	Clorite

A cristalinidade da ilite é elevada, segundo de Segonzac (1967). Nas argilas PRT3, que possuem o maior teor em esmectite, apresentam cristalinidade média segundo a metodologia de Thorez (1974).

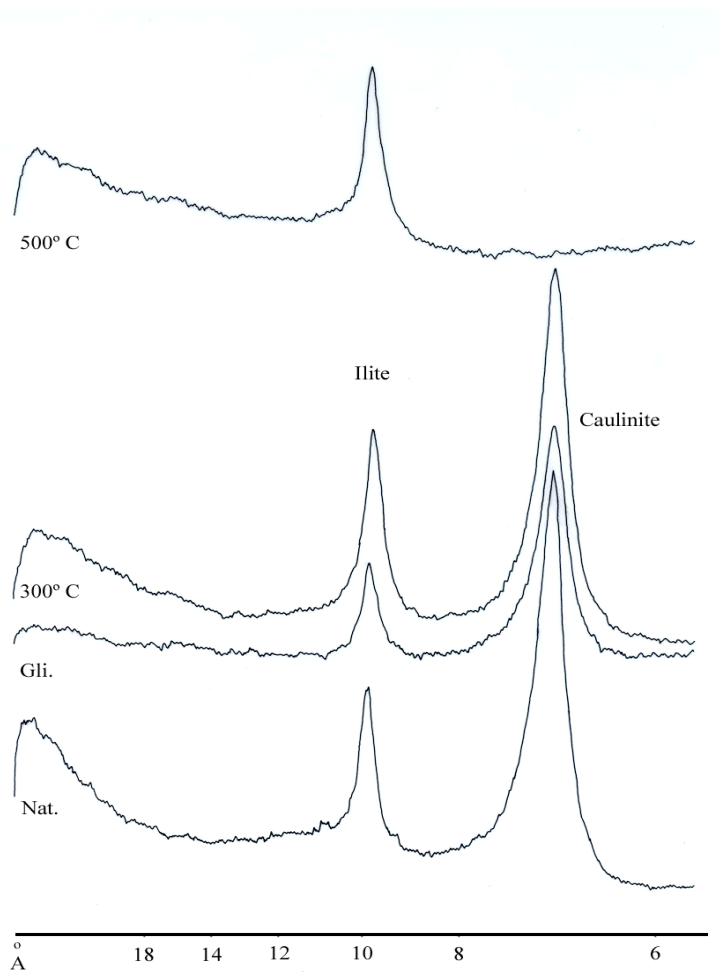


Figura 6.3.48 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2  $\mu\text{m}$  da argila PRT1, Nat. - natural, Gli. – glicolada, e aquecido a 300°C e 500° C.

### . Superfície específica aparente

Os valores da superfície específica aparente, quadro 6.3.55, são crescentes para as argilas da base do barreiro em função do aumento do carácter esmectítico, e inserem-se na gama das argilas mais ricas em ilite, Coroado et al. (1999).

Quadro 6.3.55 – Valor da superfície específica aparente obtida por adsorção do Azul de Metileno para as argilas do barreiro da Portela.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
PRT1	165,7
PRT2	189,7
PRT3	197,3

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.3.4.2 Transformações cerâmicas

#### . Secagem

As curvas de secagem apresentam traçados reveladores de argilas pouco plásticas, pois o primeiro e o terceiro segmentos são rectilíneos e bem delimitados, como o exemplo da figura 6.3.49. Os valores dos pontos críticos são distintos, apresentando a argila PRT1 o valor mais elevado, concordante com a sua composição mineral mais caulínica e granularidade mais grosseira. O valor mais baixo correspondente à argila PRT2, que possui a percentagem mais elevada de fracção argilosa, exibindo a menor retracção após o ponto crítico.

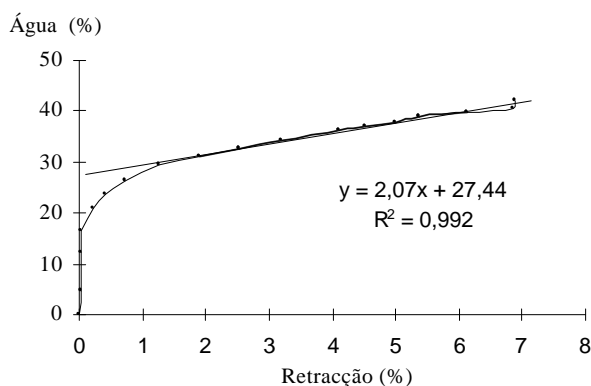


Figura 6.3.49 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila PRT1.

Quadro 6.3.56 – Parâmetros das curvas de secagem.

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
PRT1	$27,57 \pm 0,67$	$0,81 \pm 0,11$
PRT2	$11,30 \pm 0,45$	$0,53 \pm 0,008$
PRT3	$18,30 \pm 0,31$	$0,81 \pm 0,08$

A argila PRT3, que apresenta maior percentagem de esmectite perspectivando uma maior dificuldade na secagem, apresenta um valor intermédio da retracção linear, embora da mesma ordem de grandeza da verificada em PRT1, mas com fracção siltítica mais importante, quadro 6.3.56.

### **.Cozedura**

As transformações mais importantes durante a cozedura constam do quadro 6.3.57 e estão exemplificadas nas figuras 6.3.50, 6.3.51, 6.3.52 e 6.3.53.

*Figura 6.3.50 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila PRT1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.3.51- Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila PRT1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100°.*

*Figura 6.3.52 - Curva termodilatométrica, da argila PRT1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*



*Figura 6.3.53 – Difractogramas da argila PRT1, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.*

A primeira reacção, registada entre 50° C e temperaturas um pouco mais elevadas e crescentes da argila PRT1 para a argila PRT3, é endotérmica, envolvendo perda de massa

também crescente da argila PRT1 para a argila PRT3 (1,0%, 1,5% e 2,4% respectivamente), estando relacionada com a água que estes materiais têm adsorvida e, também, para valores térmicos mais elevados deste intervalo, devidas à água zeolítica, com ligações água – sólido tanto mais intensas quanto maior for a superfície específica que estes materiais exibem.

A reacção seguinte é endotérmica e atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro. Verifica-se entre as temperaturas de 247° C e 317° C, e envolve perdas de massa de 0,7%, 0,2% e 0,3% em PRT1, PRT2 e PRT3, respectivamente.

Quadro 6.3.57 – Síntese do comportamento durante a cozedura observadas nos termogramas das argilas provenientes do barreiro da Portela.

ATG	Reacções	PRT1*		PRT2		PRT3	
		Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	50 - 180	- 1,0	47 - 190	- 1,5	49.2 - 220	- 2,4
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	247 - 317	- 0,7	273 - 310	- 0,2	257 - 309	-0,3
	Água de constituição	470 - 577	- 4,5	452 - 558	- 3,2	459 - 583	-3,7
	Total		- 6,2		- 4,9		- 6,4
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	Δ energia	Temperat. (°C)	Δ energia	Temperat. (°C)	Δ energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	128	Endotérmica	83	Endotérmica	88	Endotérmica
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	300	Endotérmica	302	Endotérmica	310	Endotérmica
	Água de constituição	517	Endotérmica	506	Endotérmica	508	Endotérmica
	Fase tipo espinela	907	Exotérmica	920	Exotérmica	940	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	Δ dimensão	Temperat. (°C)	Δ dimensão	Temperat. (°C)	Δ dimensão
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	Vest. (573°C)	Expansão	573	Expansão	573	Expansão
	Sinterização	Rearranjo de partículas	910	Contração	900	Contração	840
		Solução/ precipitação	1020	Contração	1000	Contração	930
Arrefecimento	Quartzo β - quartzoα	Vest. (573°C)	Contração	573	Contração	573	Contração
	Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 3,2		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 1,9		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 4,5

\*figuras 6.3.51, 6.3.52 e 6.3.53

Entre 450° C e 583° C verifica-se outra reacção endotérmica, com perda de massa de 4,5% na argila PRT1, 3,2% na argila PRT2 e 3,7% na argila PRT3, reacção que resulta da desidroxilação dos minerais argilosos.

Às reacções que se processam a temperaturas superiores correspondem perdas de massa significativas, constatando-se reacções que se atribuem à nucleação de uma fase cristalina do tipo espinela entre 840° C e 910° C. A temperaturas superiores regista-se, da leitura dos difractogramas obtidos, a formação de mulite entre 950°C e 1025° C. Observa-se também o crescimento de hematite até á temperatura mais elevada (1175° C), figura 6.3.51.

Nos termodilatogramas observa-se uma dilatação lenta até 573° C, onde o quartzo- $\alpha$  passa a quartzo- $\beta$  com uma expansão que é mais marcada em PRT1, de acordo com o maior conteúdo das fracções > 2  $\mu$ m. A sinterização inicia-se entre 840° C, em PRT3, e 900° C em PRT2, com a fase de rearranjo de partículas, e prossegue entre 930° C (PRT3) e 1020° C (PRT1) com a ocorrência de uma segunda contracção, atribuída à fase de solução/precipitação. Durante o arrefecimento verifica-se novamente a inversão do quartzo- $\beta$  para quartzo- $\alpha$ . A contracção registada para as argilas é 3,2%, 1,9% e 4,5%, respectivamente, em PRT1, em PRT2 e em PRT3.

#### 6.3.4.3. *Propriedades cerâmicas*

##### . **Plasticidade**

Os limites de consistência e o índice de plasticidade das argilas são diferentes, sendo a argila PRT2 aquela que apresenta a mais baixa plasticidade, quadro 6.3.58. A argilas PRT1 e PRT3 têm valores de apetência à extrusão semelhantes, figura 6.3.54, diferindo, no entanto, nos valores do limite de liquidez e de plasticidade, mais alta em PRT1. Este facto está, certamente, associado ao carácter mais caulínítico e à textura mais grosseira que PRTI apresenta.

*Quadro 6.3.58 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg das argilas da Portela*

<i>Argilas</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>
PRT1	59,1	32,8	26,3
PRT2	32,8	17,7	18,9
PRT3	48,6	18,9	29,7

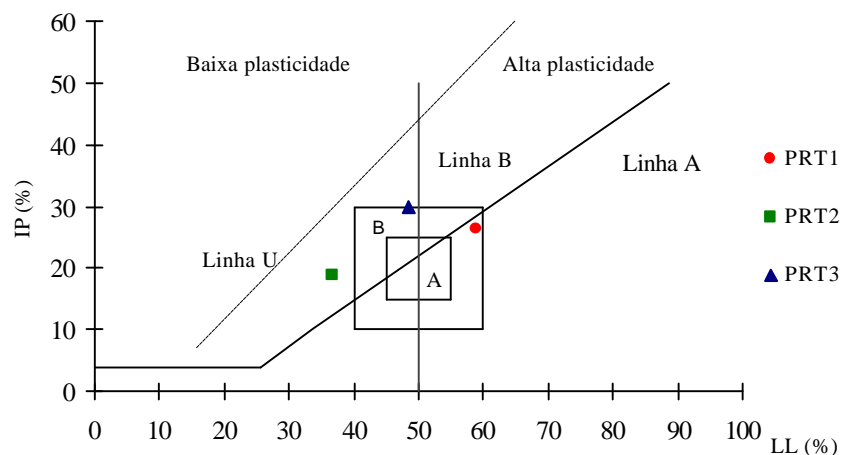


Figura 6.3.54 – Carta de plasticidade das argilas da Portela com os domínios de Gippini, 1969. A – apetência óptimas para a conformação plástica; B – apetência adequada para conformação plástica.

### . Conformação e secagem

Os valores da humidade de extrusão e obtidos nos ensaios após secagem, das argilas da Portela figuram no quadro 6.3.59 e figura 6.3.55.

Quadro 6.3.59 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110 °C em condições normais das argilas da Portela.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
PRT1	29,7	6,02 ± 0,16	15,96 ± 1,30	Bege
PRT2	17,7	5,47 ± 0,08	60,96 ± 2,42	Bege
PRT3	19,9	3,38 ± 0,21	99,57 ± 5,18	Bege

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

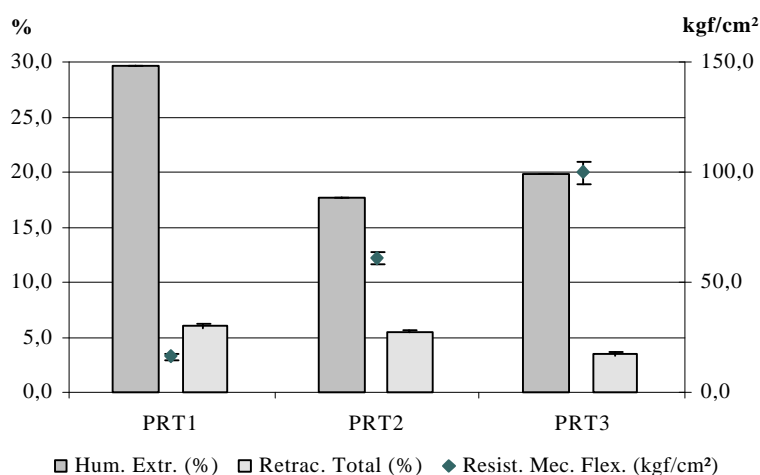


Figura 6.3.55 – Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos corpos de prova das argilas da Portela.

Verifica-se que os valores da humidade de extrusão são próximos dos do limite de plasticidade. Os valores médios da retracção e da resistência mecânica à flexão, em seco, aumentam para a base do barreiro, acompanhando a constituição mineralógica das argilas e o respectivo aumento do teor de esmectite e decréscimo de caulinite. Este comportamento é confirmado com os valores obtidos no ensaio da superfície específica aparente, pelo método do azul de metileno.

### . Cozedura

A cozedura dos corpos de prova da argila PRT1, quadro 6.3.60 e figura 6.3.56, mostra, para as temperaturas inferiores, baixos valores médios de retracção linear e de resistência mecânica à flexão e altos valores de absorção de água. Estas propriedades cerâmicas aumentam, sucessivamente, até valores médios a elevados de retracção e resistência mecânica e baixos de absorção de água. O ensaio de eflorescências foi negativo e a cor evolui do alaranjado para o vermelho.

Quadro 6.3.60 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT1 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora e manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,75 ± 0,25	38,66 ± 4,53	30,32 ± 0,07	-	Laranja
950° C	5,77 ± 0,17	50,70 ± 2,08	28,54 ± 0,18	-	Laranja
1025° C	6,80 ± 0,26	86,60 ± 6,10	26,69 ± 0,68	-	Laranja escuro
1100° C	12,19 ± 0,28	235,43 ± 13,63	13,45 ± 0,47	-	Vermelho
1175° C	15,33 ± 0,09	317,32 ± 24,12	5,05 ± 0,70	-	Vermelho
875° C ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,92 ± 0,32	35,57 ± 2,86	29,23 ± 0,15	-	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

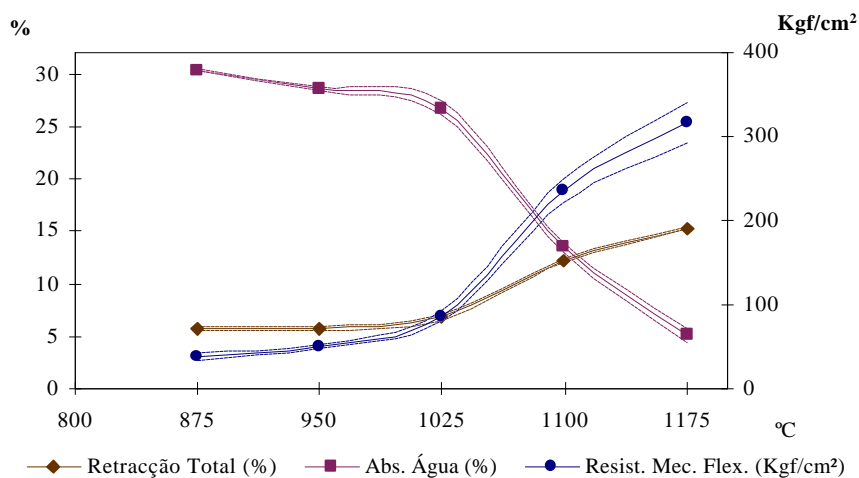


Figura 6.3.56 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila PRT1 às temperaturas consideradas após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

A evolução das propriedades cerâmicas de PRT1 até 1175° C não indicia a ocorrência de sobrecozedura.

Os valores médios das propriedades cerâmicas, provetes cozidos a 875° C, com um ciclo de 1°C/min e uma hora de patamar à temperatura máxima, são idênticos aos valores registados para a mesma temperatura mas com o ciclo normal adoptado.

O comportamento registado nos corpos de prova da argila PRT1 é semelhante à evolução de argilas cauliníticas, Ferraz et. al. (2000a).

Como em PRT1, as propriedades cerâmicas da argila PRT2 melhoram também com o aumento da temperatura, sem nunca atingirem indícios de sobrecozedura, apesar de num intervalo menor, quadro 6.3.61 e figura 6.3.57. O ensaios relativos à manifestação de eflorescências também se revelou negativo.

Quadro 6.3.61 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	4,92 ± 0,16	85,09 ± 6,39	14,39 ± 0,03	-	Laranja
950° C	5,45 ± 0,07	149,82 ± 5,96	14,59 ± 0,29	-	Laranja
1025° C	6,19 ± 0,10	162,11 ± 8,37	13,05 ± 0,17	-	Laranja escuro
1100° C	8,01 ± 0,15	181,74 ± 6,90	10,58 ± 0,19	-	Vermelho
1175° C	8,85 ± 0,07	215,68 ± 7,32	8,17 ± 0,37	-	Vermelho escuro
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,11 ± 0,13	111,47 ± 3,73	4,38 ± 0,05	-	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

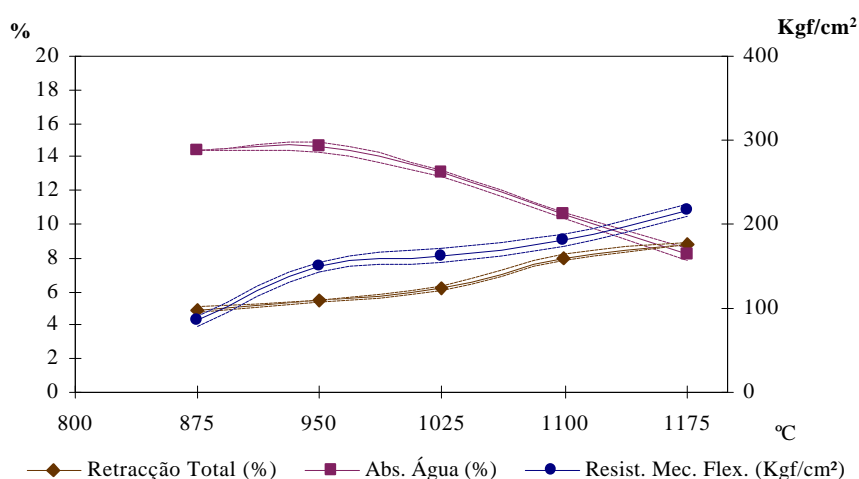


Figura 6.3.57 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila PRT2 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

Finalmente, a argila PRT3, quadro 6.3.62 e figura 6.3.58 apresenta a evolução mais expressiva das propriedades cerâmicas, atingido os valores médios mais elevados de retracção e resistência mecânica e os valores mais baixos de absorção de água, à temperatura de 1175° C. Contudo, a coloração vermelho escuro pode indicar temperaturas próximas de sobrecozedura.

Os provetes cozidos à temperatura 875° C apresentam, nas duas rampas de aquecimento consideradas, o aparecimento vestigial de eflorescências verdes escuras atribuídas a sais de vanádio. As propriedades cerâmicas dos provetes cozidos a 875° C, com o ciclo mais lento, apresentaram valores médios entre os obtidos a 875° C e 950° C no ciclo de cozedura mais rápido.

Quadro 6.3.62 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT3 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	6,30 ± 0,17	148,69 ± 10,36	18,58 ± 0,34	Verdes escuras*	Laranja
950° C	6,87 ± 0,16	278,10 ± 23,14	16,34 ± 0,38	-	Laranja
1025° C	7,73 ± 0,15	320,77 ± 37,32	13,93 ± 0,55	-	Laranja escuro
1100° C	10,42 ± 0,16	390,40 ± 39,41	6,34 ± 0,15	-	Vermelho
1175° C	13,71 ± 0,10	438,19 ± 47,44	0,19 ± 0,06	-	Vermelho escuro
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	6,61 ± 0,11	205,92 ± 16,71	17,11 ± 0,99	Verdes escuras*	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

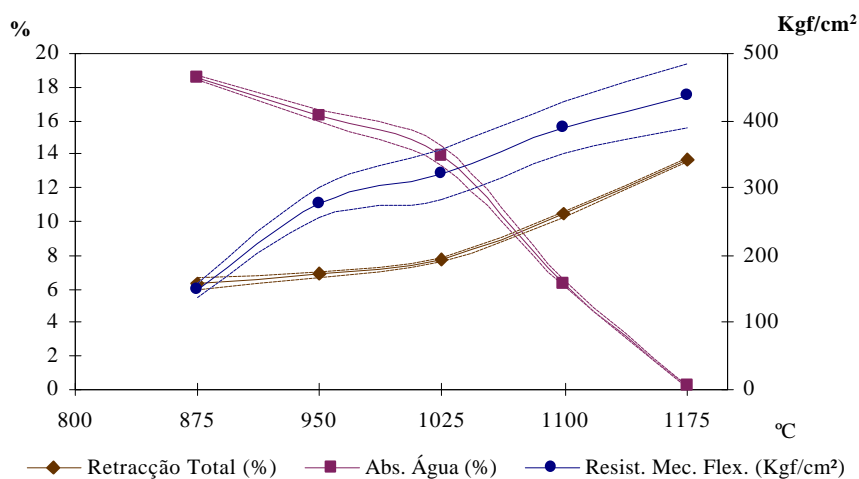


Figura 6.3.58 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila PRT3 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

#### 6.3.4.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

O valor médio das propriedades cerâmicas que os provetes apresentam, após reabsorção de água depois da secagem, quadro 6.3.63, são bastante inferiores àqueles registados quando secos. Assim, para variações de peso entre 6% e 7% e expansões médias de 0,12% argila PRT1, 0,18% em PRT2 e 0,24% em PRT3, registam-se quebras nos valores médios de resistência à flexão da ordem de 40,6% na PRT1, 75,0% na PRT2 e 84,4% na PRT3.

Quadro 6.3.63 - Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão dos provetes secos e após reabsorção de água

Reabsorção de água (após secagem) 99% de H.R).			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco – reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
PRT1	0,12 ± 0,051	6,63 ± 0,49	9,49 ± 0,30
PRT2	0,18 ± 0,093	6,12 ± 0,71	15,24 ± 3,47
PRT3	0,24 ± 0,054	6,64 ± 0,43	15,62 ± 1,50

O efeito da reabsorção de água após secagem, nos corpos de prova cozidos, reflecte-se na perda de propriedades cerâmicas, que na argila PRT1 é tanto mais expressiva quanto mais elevada é a temperatura de cozedura, quadro 6.3.64.

Quadro 6.3.64 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT1 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	5,94 ± 0,04	52,28 ± 4,25	30,11 ± 0,12	-
1025° C	6,61 ± 0,26	75,48 ± 4,61	26,44 ± 1,06	-
1100° C	9,76 ± 0,34	160,17 ± 10,90	19,27 ± 1,49	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

A relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas dos provetes cozidos com reabsorção de água após secagem, apresentados pela argila PRT2, quadro 6.3.65, é semelhante à verificada na argila PRT1.

Quadro 6.3.65 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT2 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	5,47 ± 0,09	151,19 ± 6,98	14,29 ± 0,11	-
1025° C	5,92 ± 0,13	158,12 ± 5,46	13,39 ± 0,22	-
1100° C	7,96 ± 0,13	187,44 ± 7,19	10,36 ± 0,22	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante



Na argila PRT3, quadro 6.3.66, os valores médios das propriedades cerâmicas constantes do quadro 6.3.69 são, para as temperaturas 950° C e 1025° C, ligeiramente menores que os valores médios dos provetes cozidos às mesmas temperaturas sem reabsorção de água após secagem. Na temperatura mais elevada observa-se a queda dos valores da resistência mecânica à flexão, continuando as outras propriedades cerâmicas a evoluir normalmente. Este facto poderá estar associado à sobrecozedura “anunciada” nos provetes cozidos a 1175° C sem reabsorção de água após secagem, podendo este efeito ter provocado o aparecimento de sobrecozedura a temperatura mais baixa.

*Quadro 6.3.66 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PRT3 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,54 ± 0,26	251,00 ± 14,52	18,04 ± 0,27	-
1025° C	8,58 ± 0,65	314,54 ± 19,58	11,99 ± 0,50	-
1100° C	10,99 ± 0,27	123,57 ± 10,62	6,44 ± 0,92	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

#### **6.3.4.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas da Portela**

O barreiro da Portela é o que se encontra actualmente em lavra activa e situado numa área mais próxima da principal zona de alimentação da unidade litostratigráfica “Argilas de Tomar” (AT). Posiciona-se num cume topográfico a coroar o soco gneissico, sendo sobreposto por uma unidade cascalhenta mais recente, analogamente ao que se verifica nas outras elevações envolventes.

As argilas deste barreiro são silto-argilosas, com composição química que revela teores mais relevantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O em PRT1 e PRT3, e teores relativamente elevados de MgO e CaO em PRT3. A composição mineral é variável, sendo mais ílítica-esmectítica na base, onde apresenta também vestígios de clorite e mais caulínica-ílítica no topo. O teor em flúor destas argilas situa-se entre 0,054% e 0,078%.

A transformação cerâmica destas argilas, durante a secagem, é bastante diferenciada. O ponto crítico das curvas de secagem dos corpos de prova da argila PRT1 é o mais elevado (27,6%) e o da argilas PRT2 é o mais baixo (11,3%), embora com retracção menos significativa a partir deste ponto, de acordo com a composição mineral e a granulometria intrínseca desta argila.

Na cozedura, as reacções iniciais endotérmicas mais importantes estão relacionadas com a libertação da água adsorvida e zeolítica, que na argilas PRT1 se verifica até aos 220° C e onde ocorrem as maiores perdas de massa. A reacção observada entre 250° C e,

aproximadamente, 310° C, corresponde à desidroxilação dos minerais de ferro, resultando numa perda de massa entre 0,7% e 0,2%, de acordo com os respectivos teores em ferro de cada argila. Entre 452° C e 583° C verifica-se a desidroxilação dos minerais argilosos. As reacções verificadas a temperatura mais elevada são a nucleação da fase intermédia de espinela entre 900° C e 950° C. A fase cristalina da mulite observa-se a 1025°C, por DRX, e o teor desta fase cresce, tal como a hematite, até 1175° C.

A variação linear total registada por dilatométrica até 1100° C foi 3,2%, 1,9% e 4,5%, respectivamente, na argilas PRT1, PRT2 e PRT3. Estes valores estão de acordo com os obtidos para os pontos críticos das curvas de secagem destas argilas.

As propriedades cerâmicas observadas mostram três argilas com comportamento distinto na apetência à extrusão, sendo a argila PRT2 a que necessita de menos água para ser conformada e a argila PRT1 a que necessita de mais água, conforme se evidencia na carta de plasticidade, considerando os domínios de Gippini, (1969).

A humidade de conformação confirma aqueles resultados, merecendo realçar o elevado valor na argila PRT1, concordante com a natureza caulínica desta argila. A resistência mecânica à flexão, em seco, é crescente da argila PRT1 (16,0 kgf/cm<sup>2</sup>) até à PRT3 (99,6 kgf/cm<sup>2</sup>).

A cozedura às diferentes temperaturas mostra a evolução positiva das propriedades analisadas. A maior amplitude, entre os valores médios, das propriedades é observada em PRT1. Nesta argila, a 875° C são registados valores médios de retracção total de 5,75%, da resistência mecânica à flexão de 38,7 kgf/cm<sup>2</sup> e da absorção de água de 30,3%, enquanto que a 1175°C estas propriedades cerâmicas adquirem valores médios de 15,33%, 317,3 kgf/cm<sup>2</sup> e 5,05%, respectivamente. Destacam-se, também, os valores médios adquiridos a 1175° C em PRT3 para aquelas propriedades, que foram 13,7%, 437,2 kgf/cm<sup>2</sup> e 0,2%, respectivamente.

As propriedades cerâmicas, após reabsorção de água depois da secagem, são quantitativamente inferiores às obtidas com o processo normal, com perdas mais importantes na resistência mecânica à flexão em seco nas argilas PRT2 e PRT3. Após cozedura os valores médios também são inferiores, destacando-se a diminuição de resistência mecânica entre 1025° C e 1100° C em PRT3.



6.4. UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE TOMAR” (MARGEM DIREITA DA BTBT – SECTOR SUL)	251
6.4.1. Barreiro de Ponte Celeiro	253
6.4.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Ponte Celeiro	254
6.4.1.2. Transformações cerâmicas	258
6.4.1.3. Propriedades Cerâmicas	261
6.4.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água após secagem	263
6.4.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Ponte Celeiro	264
6.4.2. Barreiro de Azinheira	267
6.4.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Azinheira	268
6.4.2.2. Transformações cerâmicas	272
6.4.2.3. Propriedades cerâmicas	276
6.4.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem	281
6.4.2.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Azinheira	283
6.4.3. Barreiro de Vila Nova da Rainha	286
6.4.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vila Nova da Rainha	287
6.4.3.2. Comportamento cerâmico	291
6.4.3.3. Propriedades cerâmicas	295
6.4.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem	301
6.4.3.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vila Nova da Rainha	303

#### 6.4. Unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” (margem direita da BTBT – Sector Sul)

Considera-se a área do sector Sul da margem direita da Bacia Terciária do Baixo Tejo a região delimitada entre Torres Novas e Entroncamento, a Norte, e Azambuja e Carregado, a Sul; a Oeste a delimitação é feita pelo contacto com o MCE e a Este pelo encaixe do rio Tejo.

A unidade “Calcários de Almoester” com fácies palustre (cresosa) domina esta região sendo observado a Este, junto à bordadura do MCE ocorrência do “Grés de Monsanto” (Alcanede e Alcanena) e a sul desta zona depósitos do “Belasiano “ onde se exploram argilas que caracteristicamente evidenciam coloração muito vermelha (“argilas borra de vinho”). Também nesta sub-secção a unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” correlativa em parte com os “Calcários de Almoester” constitui a unidade onde se exploram matérias primas argilosas para a indústria cerâmica.

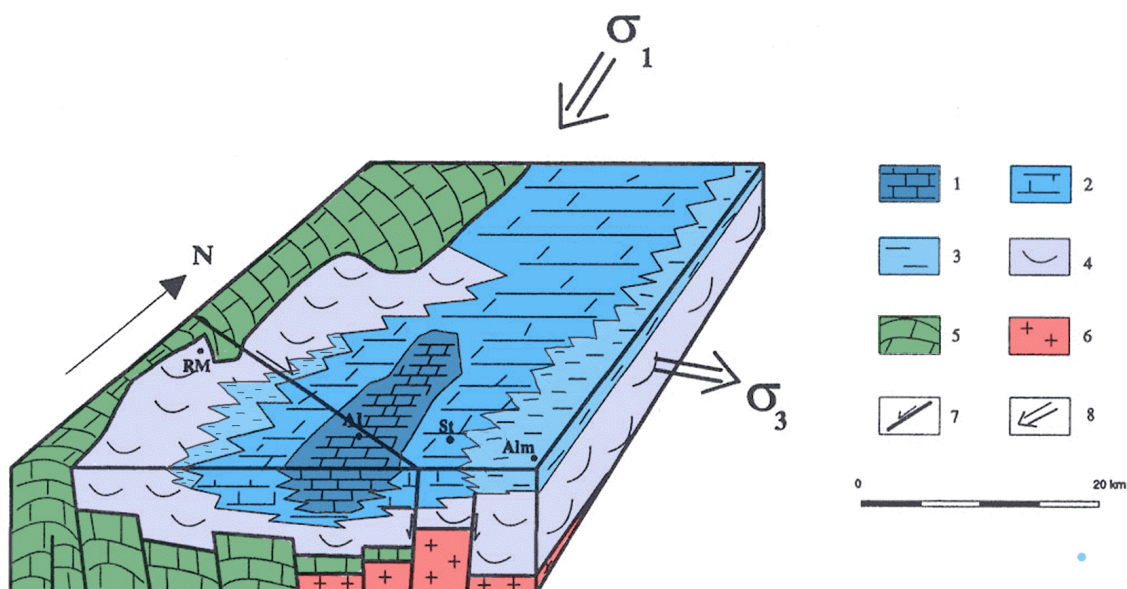


Figura 6.2 – Bloco diagrama sinóptico da interpretação da tectónica responsável pela deposição da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” no sector Norte da BTBT, segundo Barbaosa (1995).  $S_1$  – tensão primária (compressão) e  $S_3$  tenção secundária (extensão); 1- “Calcários de Almoester”; 2 – “Argilas de Tomar”; 3 – “Argilas de Tomar” fácies mais margosa; 4 – “Arenitos da Ota” ; 5 – Maciço Calcário Estremenho; 6 – granitóides pré-câmbricos; 7 – falhas; 8 – tensões principais; RM – Rio Maior; St – Santarém; Alm – Almeirim.

O sistema deposicional do sector sul das AT é semelhante ao proposto para o sector Norte, ponto 6.3, onde a alimentação silico-aluminosa é proveniente dos granitóides situados a Nordeste e a fácies mais carbonatada, como é o caso dos “Calcários de Almoester”, proviria dos calcários do Liásicos mais carbonatados que constituem o MCE situado a Este desta sub-bacia. A sedimentação teria sido controlada

pela subsidência da zona de Almoester que em ambiente mais confinado deu origem aos calcários de Almoester em contraposição ao ambiente mais exorreico que proporcionou a formação das “Argilas de Tomar”, apesar de em certas zonas evidenciar fácies mais margosa.

Os recursos em matérias primas argilosas existentes nesta área são relativamente elevados na zona sul da BTBT, nas zonas de Santarém e Rio Maior os recursos são menos potenciais em virtude das áreas onde aflora a unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” sem carbonatos serem relativamente reduzidas. De uma forma geral as frentes em lavra activa têm espessura que atinge cerca de 15-20 m (a maior possança registada foi em Vila Nova da Rainha).

Barbosa (1995) estudou nesta zona os perfis estratigráficos de Santarém, Vila Nova da Rainha e de Archino onde identifica as “Argilas de Tomar”. Nesses perfis constata que a fracção grosseira das argilas é constituída essencialmente por quartzo, feldspatos e micas, aos quais se associam, por vezes, concreções ferromanganíferas. O cortejo argiloso, segundo o autor, é predominantemente ilítico-esmectítico.

Os locais de colheita da amostragem no sector em estudo foram Ponte Celeiro (PCL) situado a oeste de Santarém, Azinheira (AZN) situado a este de Rio Maior e Vila Nova da Rainha (VNR) situado a Sul de Azambuja.

### 6.4.1. Barreiro de Ponte Celeiro

Ponte Celeiro é uma povoação situada a 5 km para Oeste de Santarém, sendo servida pela estrada nacional EN-114 que liga Santarém a Rio Maior. A empresa transformadora, proprietária do barreiro, encontra-se instalada a Este desta localidade, e está vocacionada para a produção de tijolo e telha, utilizando nas pastas cerâmicas as argilas provenientes do barreiro de Ponte Celeiro cujas coordenadas ao ponto central são 141,525 km e 251,625 km, para o meridiano e paralelo.

Nesta região, figura 6.4.1, as argilas ocorrem nos encaixes dos vales onde a cobertura pliocénica e quaternária foi remobilizada, encostadas aos calcários lacustres que formam, localmente, uma superfície aplanada em “mesa” (Carvalho, 1968). A proximidade aos calcários lacustres é materializada nos níveis carbonatados que intercalam as argilas, sendo observados, nomeadamente, no barreiro onde se colheu a amostragem para estudo.

A legenda do extracto da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50 000, folha 31 – A (Santarém), da figura 6.4.1, refere para a notação M<sup>4</sup> e M<sup>5</sup>, “Calcários, grés e argilas com *Hipparion gracile*” de Axambujeira” e “Calcários, grés e argilas com *Vertebrados da Qta do Marmelal e camadas com *Crassostrea crassissima**” de Calharix e de Alcanhões”, que Barbosa, (1995) inclui na unidade litoestratigráfica “Calcários de Almoester”, as fácies argilosas associadas a M<sup>4</sup> inclui este autor na unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” e as fácies arenosas nos “Arenitos da Ota”. A notação P<sup>1</sup> que na carta data do Pleistocénico, referido como “Grés e argilas com flora de N.ª. Sra. da Saúde e de Vale de Santarém”, o mesmo autor inclui na unidade litoestratigráfica “Arenitos da Ota” e P2 “Calcários de Santarém” na unidade “Calcários de Almoester”.



Figura 6.4.1 – Extracto da carta geológica de Portugal 1:50 000, folha 31 – A (Santarém) onde se situa o barreiro de Ponte Celeiro (Zbyszewski, 1953).

A estratigrafia do barreiro, em exploração à data da visita, apresentava o perfil esquematizado na figura 6.4.2. A amostragem foi efectuada em cada nível de matérias primas extraídas, sendo referenciado por PCL1 o nível produtivo superior, com uma espessura de 4 m, e por PCL2 o nível produtivo inferior de espessura superior a 3 m. A espessura da cobertura na frente do barreiro é inferior a 0,5 m, embora se perspetive o seu aumento com o avanço da frente para Oeste.

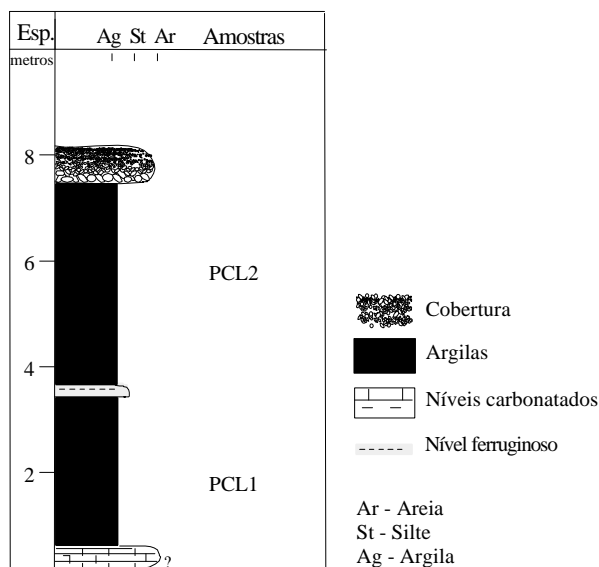


Figura 6.4.2 – Perfil litoestratigráfico do barreiro de Ponte Celeiro

### 6.4.1.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Ponte Celeiro

#### . Granularidade

As curvas de distribuição granulométrica das argilas de Ponte Celeiro estão projectadas na figura 6.4.3, e os respectivos parâmetros granulométricos constam no quadro 6.4.1.

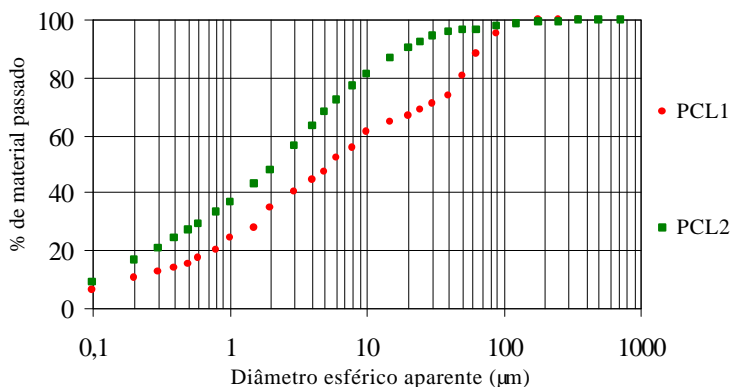


Figura 6.4.3 – Curvas granulométricas das argilas do barreiro de Ponte Celeiro



**Quadro 6.4.1 - Parâmetros granulométricos das argilas de Ponte Celeiro**

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
PCL1	28,00	36,66	35,34	44,16	24,84	7,11
PCL2	47,93	42,04	10,03	48,71	3,36	2,25

Dos resultados obtidos verifica-se que o cortejo granulométrico destas argilas é essencialmente silto-argiloso, apresentando a argila PCL1 um resíduo relativamente elevado no peneiro 63 µm, enquanto que a argila PCL2 é fina, constituindo a fracção <20 µm, só por si, 90% da distribuição dimensional do grão registada.

A projecção destas argilas no diagrama ternário de Winkler indica que a sua utilização é possível na produção de cerâmicos de construção, por extrusão, de maior valor acrescentado, tal como a tijoleira.

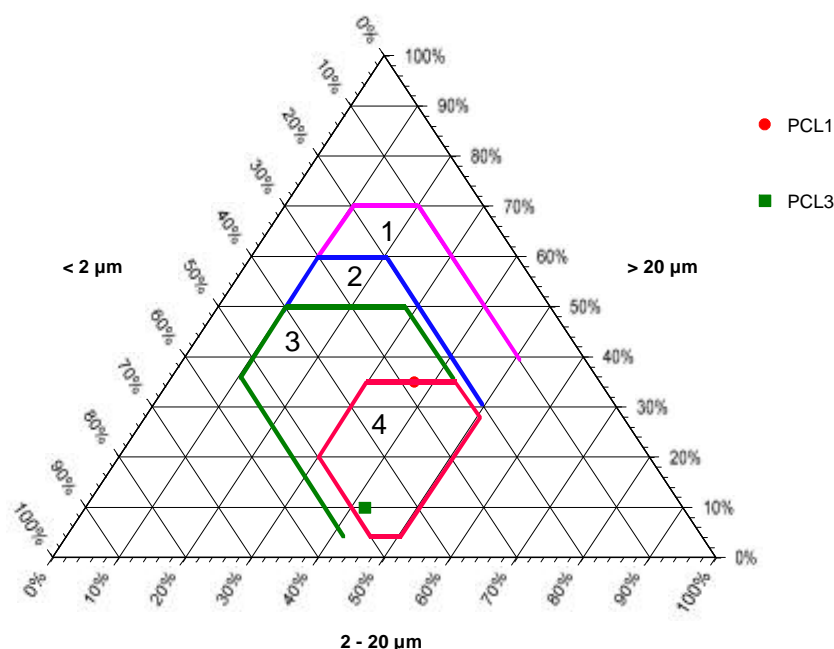


Figura 6.4.4 – Diagrama de Winkler das argilas de Ponte Celeiro. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira

### . Composição química

A composição química destas argilas, quadro 6.4.1, revelou que a argila PCL1 possui um elevado valor de SiO<sub>2</sub> e mais baixo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que PCL2 apresenta o valor mais baixo de Na<sub>2</sub>O e o mais elevado de K<sub>2</sub>O.

Quadro 6.4.1 – Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores argilas de barreiro de Ponte Celeiro

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PR (%)
PCL1	88,84	13,73	4,78	1,45	0,95	0,30	0,03	0,25	2,95	0,08	4,88
PCL2	60,87	16,87	6,57	1,69	0,97	0,31	0,03	0,12	3,21	0,03	7,53

Os teores de flúor são 0,035% em PCL1 e 0,042% em PCL2, reflectindo esta última argila a maior percentagem de minerais argilosos, responsáveis pelas maiores concentrações de F<sup>-</sup> nesta tipologia de materiais. O quartzo, principal não plástico que ocorre em maior quantidade nas fracções siltosa e arenosa, é um factor de diluição relativamente ao conteúdo de flúor.

O pH destas argilas também foi determinado, tendo-se obtido, respectivamente para PCL1 e PCL2, os valores 8,12 e 8,49, reflectindo a influência da proximidade dos “Calcários de Almoester”.

### . Sais solúveis

Os valores dos sais solúveis analisados nas argilas PCL1 e PCL2 estão representados no quadro 6.4.2

Quadro 6.4.2 – Análise química quantitativa dos sais solúveis das argilas de Ponte Celeiro

Sais Solúveis (%)	PCL1	PCL2
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,010	0,001
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,007	0,003
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,012	0,023
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,004	0,004
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,070	0,190
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,020	0,012

Os valores dos sais solúveis obtidos são baixos, não indiciando a ocorrência de eflorescências nos produtos cerâmicos produzidos com estas argilas.

### . Composição mineral

A composição mineral das argilas de Ponte Celeiro apresenta, como minerais mais abundantes, o quartzo e os filossilicatos hidratados, secundariamente feldspatos potássicos e vestígios de dolomite, calcite, siderite e opala c/ct.

A composição mineral das fracções argilosas, quadro 6.4.3 e figura 6.4.5, são esmectítico-ilíticas com caulinite subordinada em ambas as argilas, identificando-se, também, a ocorrência vestigial de clorites e interestratificados 10-14 A.

Quadro 6.4.3 – Composição mineral semiquantitativa, obtida por DRX da fracção < 2  $\mu\text{m}$ , das argilas do barreiro de Ponte Celeiro.

Argilas	Caulinite (%)	Illite (%)	Esmectite (%)	Vestig. (%)
PCL1	27	35	37	Clorite e inter*
PCL2	24	37	39	Clorite e inter*

\*Interestratificados ilite – esmectite e ilite – vermiculite

A cristalinidade da ilite, nestas argilas, segundo Segonzac (1969), é baixa, figura 6.4.5, assim como a cristalinidade da esmectite que, segundo Thorez (1974), está incluída na classe C de cristalinidade intermédia.

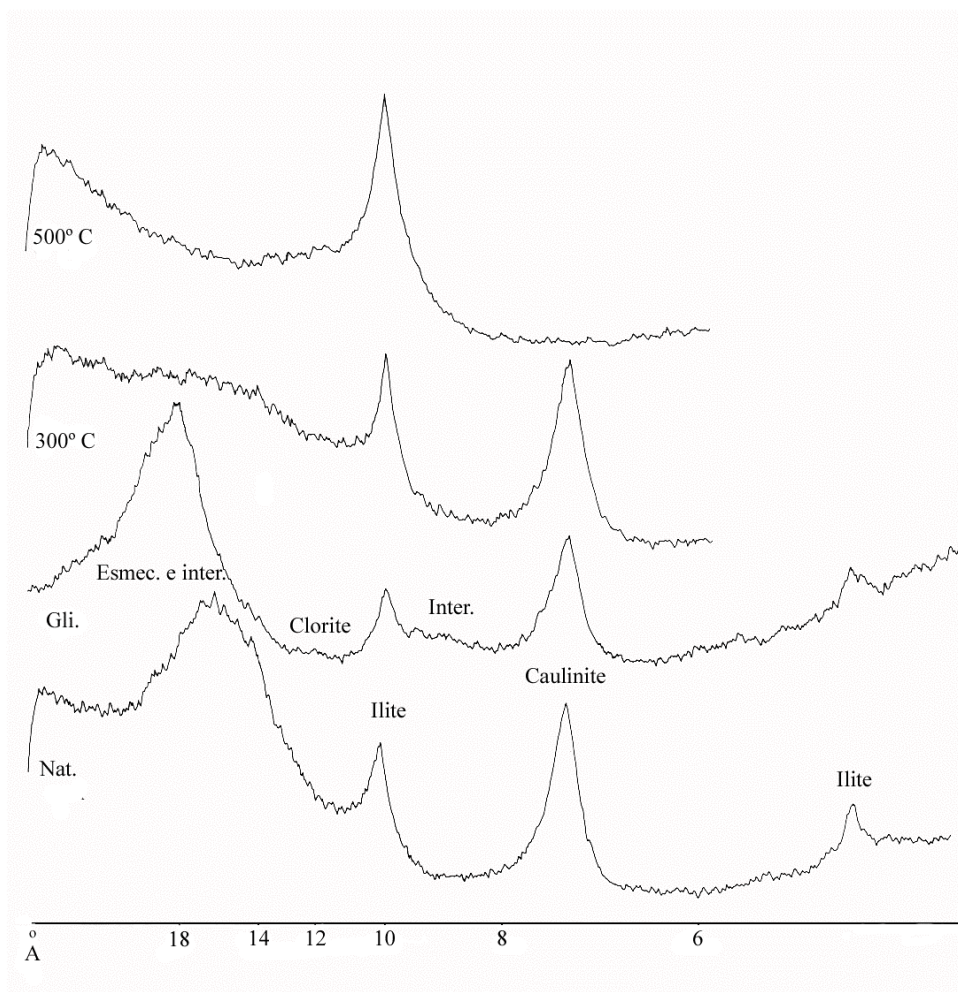


Figura 6.4.5 – Difractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2μm da argila PCL2, Nat.- natural; Gli. - glicolada; aquecida a 300° C; e aquecida a 500° C

### .Superfície específica aparente

Os valores da superfície específica aparente são consistentes com a composição mineral esmectítica-ilítica e a granularidade destas argilas, e são apresentados no quadro 6.4.4.

Quadro 6.4.4 – Valor da superfície específica aparente determinada pelo ensaio de adsorção do Azul de Metileno nas argilas de Ponte Celeiro

Argilas	ASA (m <sup>2</sup> /g)*
PCL1	212
PCL2	223

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.4.1.2. Transformações cerâmicas

#### . Secagem

O valor dos “pontos críticos” das curvas de secagem, obtidas em corpos de prova preparados para o efeito, indicam valores próximos dos obtidos em argilas plásticas, o que pressupõe necessidade de controlo com o objectivo de evitar o aparecimento de defeitos causados por tracções diferenciais resultantes das diferenças de teores de humidade em pontos vizinhos próximos (núcleo – superfície).

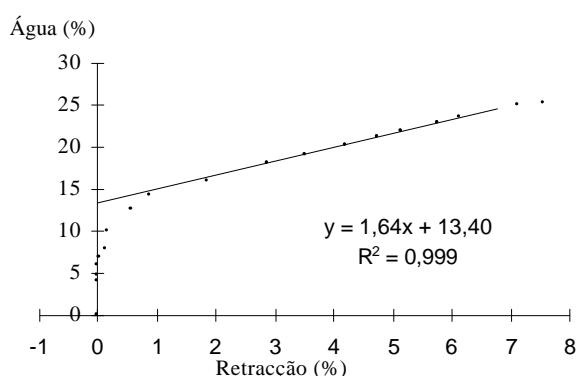


Figura 6.4.6 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila PCL2

Quadro 6.4.5 – Parâmetros das curvas de secagem

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
PCL1	14,01 ± 0,08	0,87 ± 0,15
PCL2	13,31 ± 0,18	0,96 ± 0,03

#### . Cozedura

As reacções registadas nos termogramas confirmam algumas dificuldades que têm lugar durante a fase de secagem, através da reacção endotérmica que se estende no intervalo entre 55° C e 200° C, acusando perdas de massa entre 2% e 2,3%, respectivamente em PCL1 e PCL2.

A reacção endotérmica atribuída à desidroxilação dos minerais de ferro, entre 270° C e 370° C, apresenta perdas de massa entre 0,5 e 0,8%.

Entre 448° C e 613° C ocorre a desidroxilação dos minerais argilosos, cujas perdas de massa nesta reacção endotérmica variam entre 2,7%, em PCL1, e 2,5%, em PCL2. As reacções seguintes são vestigiais, não possibilitando a sua clara identificação. As fases de alta temperatura não são observadas, pois os termogramas STA foram obtidos até à temperatura real de 950° C.

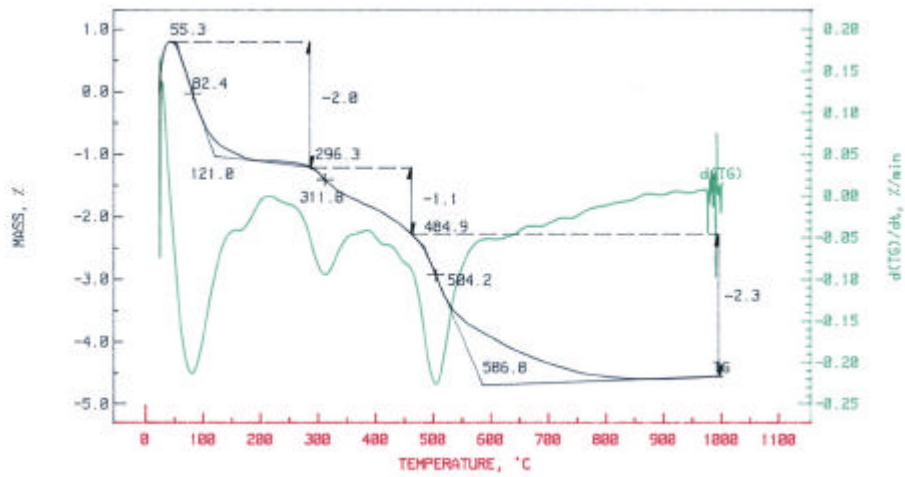


Figura 6.4.7– Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.

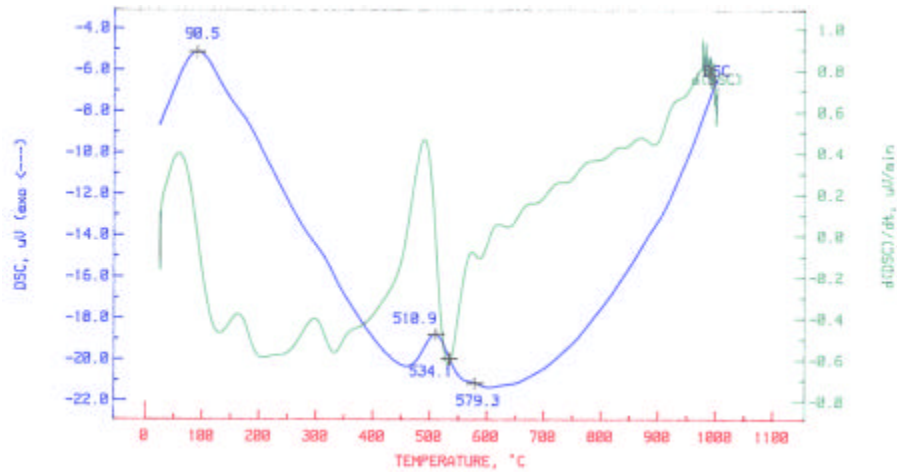


Figura 6.4. 8 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.

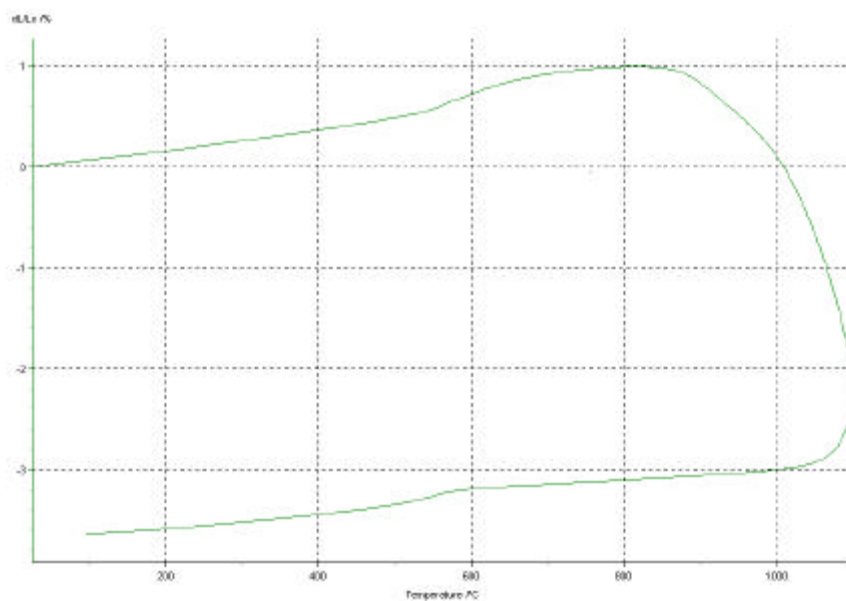


Figura 6.4.9 – Curva termodilatométrica, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

Quadro 6.4.6 – Síntese do comportamento cerâmico durante a cozedura observadas nos termogramas das argilas provenientes do barreiro de Ponte Celeiro.

		PCL1		PCL2*	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	45 – 220	~2,3	55 - 200	- 2,0
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	271 - 322	-0,5	270 - 330	-0,7
	Água de constituição	451 – 613	-2,7	448 – 586	-2,7
	Decomp. dos carbonatos	-	-	Vest. (875°C)	Vest.
	Total		- 5,5		- 5,4
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	88	Endotérmica	85	Endotérmica
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	304	Endotérmica	310	Endotérmica
	Água de constituição	508	Endotérmica	510	Endotérmica
	Decomp. dos carbonatos	-	Exotérmica	-	Exotérmica
	Fase tipo espinela	920	Exotérmica	890	Exotérmica
	Nucleação da Mulite	-	Exotérmica	-	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	573	Expansão	573	Expansão
	Sinterização	Rearranjo de partículas	880	Contração	880
		Solução/precipitação	990	Contração	980
Arrefecimento	Quartzo β - quartzo α	573	Contração	573	Contração
	Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 1,4		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 3,7

\*figuras 6.4.7, 6.4.8 e 6.4.9

Os parâmetros dos termodilatogramas constantes no quadro 6.4.6 mostram que na argila PCL1 a inversão de quartzo-α/quartzo-β/quartzo-α bem marcada, enquanto que na argila PCL2 é pouco expressiva. O início atribuído à sinterização ocorre em ambas as argilas a cerca de 880° C, observando-se a passagem gradual entre a fase de rearranjo à solução-precipitação a cerca de 980°C/990°C. As contrações pós cozedura são mais elevadas em PCL2 (3,7%), isto é, na argila que apresenta menor granularidade, enquanto que em PCL1 a contração é de 1,4%, figura 6.4.9.

Não foi efectuada DRX nos materiais dos provetes cozidos a temperaturas diferentes. Contudo, as informações obtidas pelos termogramas e a tipologia homogénea das matérias primas deste barreiro permitem identificar, pelo menos as reacções mais elevadas, com formação de uma fase cristalina intermédia do tipo espinela e a formação da fase cristalina da mulite.

### 6.4.1.3. Propriedades Cerâmicas

As argilas do barreiro de Ponte Celeiro apresentam as seguintes propriedades cerâmicas:

#### . Plasticidade

Os limites de consistência, quadro 6.4.7 e figura 6.4.10, indicam que as argilas PCL1 e PCL2 tendem para a baixa plasticidade, embora apresentem uma apetência para a conformação por extrusão suficiente a boa.

Quadro 6.4.7 – Valores dos limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg das argilas de Ponte Celeiro

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
PCL1	34,5	17,7	16,8
PCL2	44,6	24,2	20,4

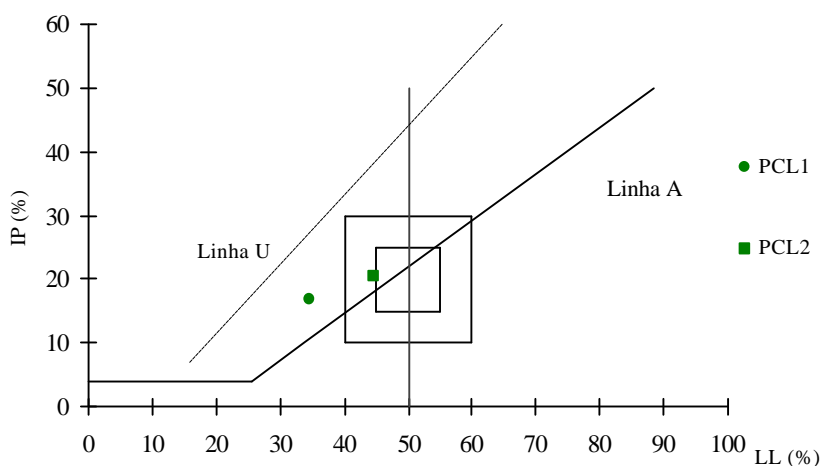


Figura 6.4.10 – Carta de plasticidade das argilas de Ponte Celeiro, considerando os campos propostos por Gippini, 1969, A – apetência óptima para conformação plástica; B - apetência boa para conformação plástica.

#### . Conformação e secagem

Os valores da humidade de extrusão (base húmida), da retracção verde-seco e da resistência mecânica à flexão, avaliados em corpos de prova das argilas de Ponte Celeiro, constam do quadro 6.4.8.

Quadro 6.4.8 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem avaliadas em condições normais das argilas de Ponte Celeiro

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
PCL1	18,2	5,17 ± 0,17	94,60 ± 3,99	Bege
PCL2	20,3	6,99 ± 0,27	119,92 ± 6,82	Bege

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

Os valores obtidos, relativamente à humidade de extrusão e retracção verde-seco, são normais para este tipo de argilas, apresentando uma resistência mecânica elevada.

### . Cozedura

Os resultados da cozedura, para as diversas temperaturas ensaiadas, constam nos seguintes quadros:

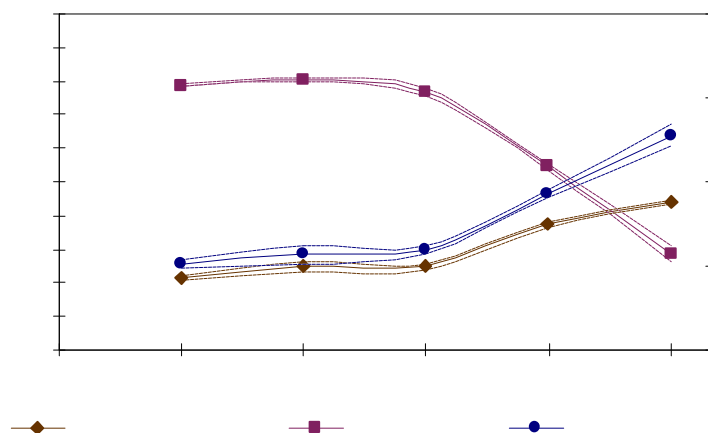
Quadro 6.4.9 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PCL1 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	4,32 ± 0,10	102,27 ± 4,59	15,77 ± 0,05	* brancas	Vermelha clara
950° C	4,95 ± 0,28	113,10 ± 10,06	16,11 ± 0,12	-	Vermelha clara
1025° C	4,98 ± 0,17	119,88 ± 4,43	15,35 ± 0,29	-	Vermelha
1100° C	7,46 ± 0,21	185,20 ± 4,91	10,91 ± 0,17	-	Vermelha
1175° C	8,82 ± 0,08	255,65 ± 12,72	5,70 ± 0,49	-	Vermelha escura
875° C ciclo 1°C/min 1h temp. max)	4,35 ± 0,15	110,99 ± 7,80	16,05 ± 0,12	* brancas	Vermelha clara

\* vestigial; \*\*\*\*\* abundante

%

2





absorção de água. Esta diferença de propriedades está, necessariamente, associada às características texturais e minerais, pois a argila PCL2 é mais fina e tem maior superfície específica aparente, facilitando a ocorrência de reacções, nomeadamente de sinterização mais extensas.

Quadro 6.4.10- Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PCL2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	6,80 ± 0,13	211,89 ± 14,04	13,35 ± 0,82	-	Vermelha clara
950° C	7,58 ± 0,29	244,77 ± 25,12	11,97 ± 0,81	-	Vermelha clara
1025° C	8,39 ± 0,24	268,81 ± 24,92	10,17 ± 0,78	-	Vermelha
1100° C	12,19 ± 0,15	438,84 ± 27,76	3,05 ± 0,12	-	Vermelha
1175° C	13,05 ± 0,14	441,09 ± 66,28	0,14 ± 0,02	-	Vermelha escura
875° C ciclo 1°C/min 1h temp. max)	6,78 ± 0,10	240,95 ± 18,27	12,67 ± 0,78	-	Vermelha clara

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

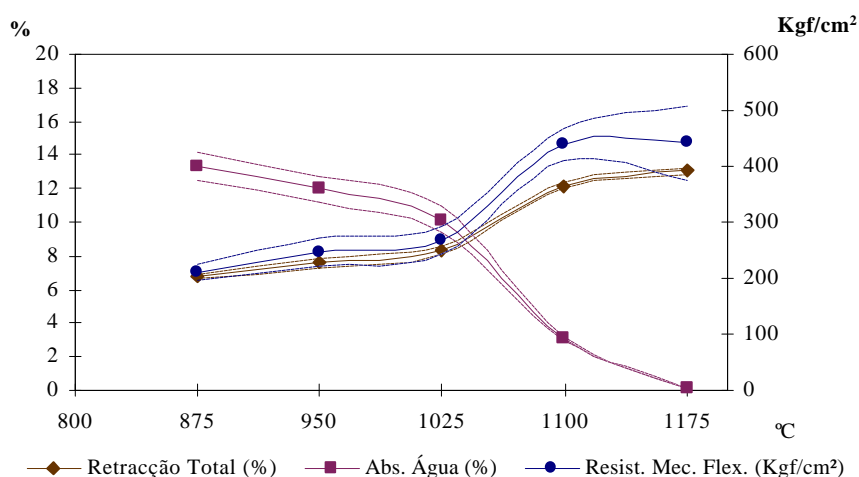


Figura 6.4.12 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrões da argila PCL2 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima.

Os corpos de prova de ambas as argilas, cozidos a 875° C com rampa de aquecimento de 1° C/min. e 1 hora à temperatura máxima, apresentaram valores que se aproximam dos valores obtidos a 950° C com ciclo de 5° C/min. e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

#### 6.4.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água após secagem

As propriedades que os corpos e prova das argilas PCL1 e PCL2 apresentam, após reabsorção de água depois de secos, figuram no quadro 6.4.11.

As perdas registadas, relativamente aos valores médios das propriedades cerâmicas dos provetes secos, foram em PCL1 de 67% na resistência mecânica à flexão, para uma expansão média de 0,2% e absorção de água de 4,7%, enquanto em PCL2 foi de 84% na RMF, para uma expansão de 0,3% e absorção de água de 3,5%.

*Quadro 6.4.11 - Propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão dos provetes de Ponte Celeiro submetidos reabsorção de água após secagem.*

REABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SECAGEM (99% DE H.R).			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Varição de Peso (%) (seco – reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )
PCL1	0,19 ± 0,012	4,74 ± 0,27	31,3 ± 4,5
PCL2	0,28 ± 0,09	5,51 ± 0,24	19,2 ± 2,0

*Quadro 6.4.12 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PCL1 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	6,56 ± 0,18	106,76 ± 3,85	16,26 ± 0,13	Branças *
1025° C	6,82 ± 0,39	125,70 ± 4,76	14,58 ± 0,20	-
1100° C	7,68 ± 0,15	184,19 ± 4,41	10,40 ± 0,23	-

\* *vestigial*; \*\*\* *abundante*

*Quadro 6.4.13 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila PCL2 submetidos a reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,93 ± 0,16	231,4 ± 23,66	13,45 ± 0,57	-
1025° C	8,48 ± 0,23	255,75 ± 18,76	7,68 ± 0,42	-
1100° C	12,17 ± 0,18	371,70 ± 50,98	3,41 ± 0,74	-

• *vestigial*; \*\*\* *abundante*

Após cozedura, as propriedades dos provetes sujeitos a reabsorção de água após secagem são ligeiramente inferiores no que concerne à RMF e à absorção de água, para as três temperaturas consideradas. Os valores médios de retracção são superiores nos provetes com reabsorção, embora a diferença diminua para as temperaturas mais elevadas, sendo de 0,2% a 1100° C, em PCL1, e não é significativa (0,02%), em PCL2.

#### **6.4.1.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Ponte Celeiro**

O barreiro de Ponte Celeiro localiza-se próximo de Santarém, numa das “janelas” onde aflora a unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” escavadas pela ribeira da

Rumaor. O barreiro é explorado numa frente vertical, estando limitado quer pela espessura da cobertura quer pela proximidade dos “Calcários de Almoester”.

A composição mineral das argilas amostradas é constituída por quartzo e filossilicatos, dos quais se salientam, na fracção argilosa, a esmectite, com ilite e caulinite subordinadas em quantitativos similares. Observa-se, também, a ocorrência vestigial de clorite e interestratificados do tipo 10-14 Å. A granularidade é diferente, com D50 igual a 7,1 µm e 2,3 µm em PCL1 e PCL2, contendo a argila PCL2 cerca de 50% de fracção argilosa, enquanto que PCL1 possui apenas 28%. A relação entre a composição mineral e a granularidade é, de certa forma, quantificada pela superfície específica aparente, cujos resultados são 212 m<sup>2</sup>/g em PCL1 e 223 m<sup>2</sup>/g em PCL2.

A constituição química destas argilas confirma a diferença da granularidade através dos respectivos teores em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O teor em MgO também indicia a existência de clorite e interestratificados com vermiculite. A perda ao rubro é superior na argila com maior percentagem de fracção argilosa. O teor em flúor é de 0,03% e 0,04%, respectivamente em PCL1 e PCL2. Este pequeno diferencial poderá atribuir-se à quantidade de duros (quartzo), que actuarão como factor de diluição na determinação do F. O pH é alcalino, com valores 8,5 (PCL1) e 8,5 (PCL2).

No comportamento cerâmico o valor dos pontos críticos das curvas de secagem obtidos em corpos de prova das argilas de Ponte Celeiro são de 14,0% em PCL1 e 13,3% em PCL2. As reacções de cozedura mais importantes são as características para estes materiais, salientando-se a reacção endotérmica de perda de água adsorvida e “zeolítica”, com perdas mássicas entre 2,0 e 2,3%, a reacção endotérmica de desidroxilação dos hidróxidos de ferro, cuja perda se situa entre 0,5 e 0,8% e, finalmente, na gama de temperaturas observadas, ocorre a reacção endotérmica de desidroxilação dos minerais argilosos entre 451°C e 613° C, com perdas de massa entre 2,5 e 2,7%. As reacções seguintes que ocorrem são vestigiais e não apresentam perdas de massa sensíveis nestes registos.

As reacções de formação das fases cristalinas não são observáveis, pois só se registaram os termogramas gravimétrico e diferencial até à temperatura real de 950°C e não foram executados DRX nos provetes das diversas temperaturas de cozedura. Contudo, considerando a tipologia destas argilas, as reacções esperadas são a formação de uma fase intermédia cristalina do tipo espinela, a nucleação da mulite e, a temperaturas superiores, o aparecimento de γ-alumina(?), devendo também aumentar, proporcionalmente com a temperatura, o conteúdo e cristalinidade da hematite.

Nas propriedades cerâmicas observa-se, relativamente à plasticidade, apetência satisfatória na extrusão, embora a argila com maior fracção > 2 µm se situe numa região de baixa plasticidade.

O valor médio da humidade de extrusão é superior na argila mais fina, bem como os valores da retracção linear verde-seco e da resistência mecânica à flexão. Estes valores de resistência mecânica são muito satisfatórios (95 kgf/cm<sup>2</sup> em PCL1 e 120 kgf/cm<sup>2</sup> em PCL2), atendendo à tipologia destas argilas.

As propriedades cerâmicas na cozedura evoluem positivamente até à temperatura máxima considerada, não evidenciando sobrecozedura, sendo superiores na argila PCL2. O aparecimento de eflorescências vestigiais em PCL1 pode indiciar a necessidade de alguns cuidados, de forma a impedir, por inibição, a formação de sais após cozedura a baixas temperaturas.

A reabsorção de água após secagem produz efeitos de perda de propriedades cerâmicas que, em seco, atinge 67% de diminuição do valor da resistência mecânica à flexão na argila PCL1 e 84% na PCL2. Após cozedura, os valores aproximam-se sucessivamente para as temperaturas mais elevadas, diluindo-se os efeitos produzidos por este fenómeno.

Estas argilas evidenciam propriedades cerâmicas distintas possuindo PCL1 propriedades inferiores à argila PCL2 que revela muito boas propriedades cerâmicas, em especial a partir de 1025° C. O lotamento conjunto destas argilas pode aproveitar as características de ambas, racionalizando os recursos e constituir lotes com propriedades intermédias às duas argilas com potencial aplicabilidade na produção de cerâmicos de maior valor acrescentado, como tijoleira gresificada ou mesmo em tijolo face à vista.

#### 6.4.2 Barreiro de Azinheira

O barreiro da Azinheira situa-se a Este de Rio Maior, a cerca de 500 m para NW da povoação de Azinheira. O acesso ao barreiro é feito pela estrada EN-114, que liga aquela cidade a Santarém e possui, como coordenadas relativas ao ponto central, 264,740 km e 132,100 km para o meridiano e paralelo.

A morfologia local é caracterizada por desníveis de baixa altitude, cujas cotas variam entre os 120 m e os 60 m. A unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” encontra-se coberta por depósitos areno-conglomeráticos com cerca de 2 m de espessura, sendo delimitada a oeste pela bacia de Rio Maior. Esta bacia é constituída por depósitos de fácies continental de idade plio-pleistocénica, a qual integra, na sua parte basal, uma possante formação de areias brancas (“Areias de Rio Maior”) exploradas para a indústria vidreira e de fundição. O subproduto resultante da lavagem destas areias é caulino, utilizado na indústria cerâmica (Carvalho e Pereira, 1973). Na parte superior do depósito ocorrem camadas alternantes de diatomitos e lignites.

A legenda da carta geológica Portugal, na escala 1:50 000, folha 30 – B (Bombarral) da qual se retirou o extracto da figura 6.4.15, identifica a notação  $M^4$  - “Sarmoto –Ponteano: Grés e argilas e calcários do complexo de Vale de Óbidos (Rio Maior)” que corresponde, em Barbosa (1995), à aloformação de Almoester, que integra a unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”. Ao “Complexo astiano de Nadadouro e Águas Santas” e “Camadas vilafranqueanas com lignitos e diatomitos de Rio Maior, Óbidos, etc.”, pertencentes ao Plio-Pleistoceno indiferenciado, foi atribuída a notação P.



Figura 6.4.13 - Extracto da carta geológica de Portugal 1:50 000, folha 30 – B (Bombarral) onde se situa o barreiro de Azinheira (Zbyszewski et al., 1966).

No barreiro de Azinheira existem, actualmente, duas frentes de desmonte em avanço, uma para Norte e a segunda com progressão para Este. Os níveis argilosos observados nestas frentes de desmonte são, figura 6.4.14, do topo para a base, 3 m de argilas cinzentas com laivos avermelhados e alaranjados, com forte diaclasamento vertical, estando estas descontinuidades descoradas (aspecto marmoreado como o provocado por hidromorfismo) por remobilização dos óxidos e hidróxidos de ferro. Para a base enriquece em óxidos/hidróxidos de ferro, observando-se mesmo um horizonte centimétrico fortemente ferruginoso. Inferiormente a este primeiro nível ocorrem 2,5 m de argilas vermelhas, que também apresentam uma estrutura diaclasada, embora menos intensa que o nível anterior, encontrando-se as diaclases preenchidas por óxidos de ferro e manganés. Um terceiro nível de argilas, que se prolonga até à praça da pedreira, com espessura superior a 3 m, é de cor cinzenta homogénea e não variegada, mais compacto que os precedentes e sem diaclasamento significativo. A cobertura é constituída por solo cuja espessura não é superior a 0,5 m.

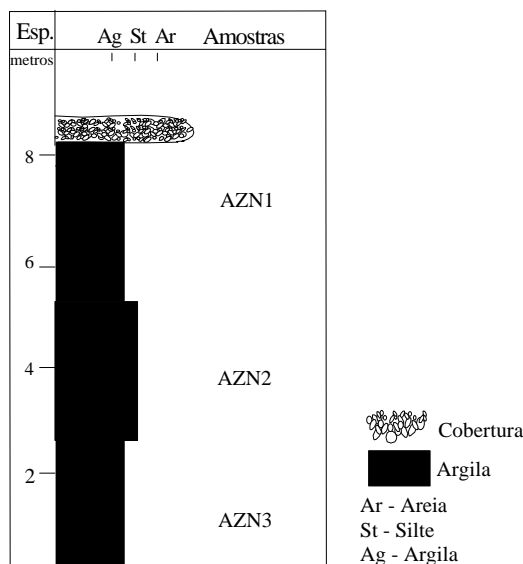


Figura 6.4.14 - Perfil litoestratigráfico do barreiro de Azinheira

#### 6.4.2.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Azinheira

##### . Granularidade

A granularidade das argilas da Azinheira, figura 6.4.15 e quadro 6.4.14, é bastante homogénea, e a sua composição textural indica que são essencialmente argilosas, com uma percentagem da fracção <2 µm de, aproximadamente, 70% da amostra total. Os resíduos ao peneiro de 63 µm são baixos, sendo o maior valor percentual (2,06%) registado na argila AZN2.

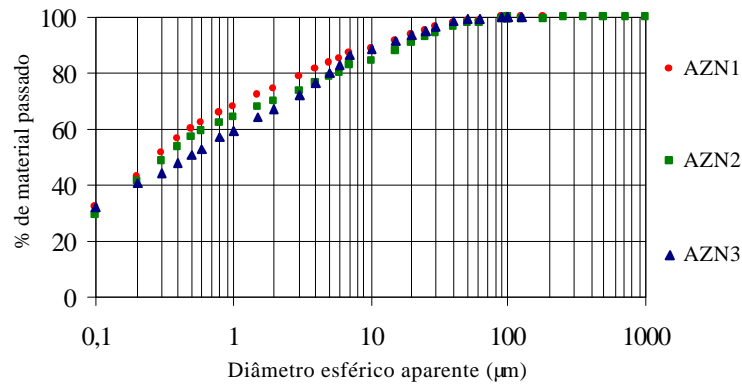


Figura 6.4.15 – Curvas granulométricas das argilas do barreiro da Azinheira

Quadro 6.4.14 - Parâmetros granulométricos das argilas do barreiro da Azinheira

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
AZN1	74,50	18,95	6,55	24,70	0,80	0,29
AZN2	70,22	20,57	9,21	27,72	2,06	0,33
AZN3	67,10	26,40	6,54	32,61	0,36	0,48

O digrama de Winkler indicia tratarem-se de argilas muito finas, que necessitam de ser lotadas com materiais mais grosseiros para utilização em produtos cerâmicos de construção.

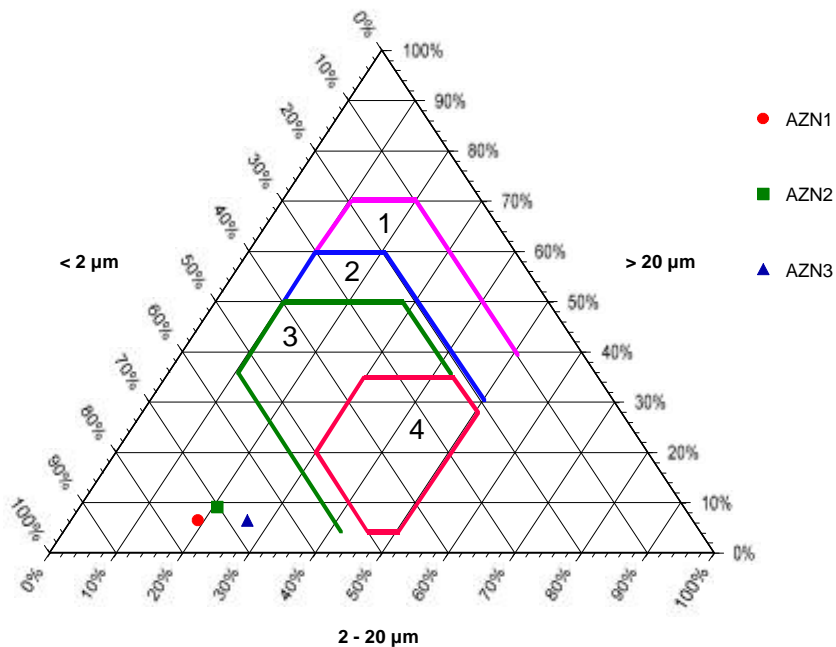


Figura 6.4.16 – Diagrama de Winkler argilas do barreiro da Azinheira. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira

### . Composição química

A composição química confirma a homogeneidade da dimensão do grão, pois os valores de SiO<sub>2</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são semelhantes entre si. Os teores em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em MnO são

mais elevados na argila AZN2, confirmando a sua cor vermelha mais acentuada e a maior frequência de ocorrência de dendrites de manganés nas juntas de diaclase. Os teores em CaO, MgO e K<sub>2</sub>O nestas argilas aumentam para a base, embora com valores relativamente baixos.

Quadro 6.4.15 – Composição química obtida por FRX dos elementos maiores das argilas do barreiro de Azinheira

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PR (%)
AZN1	55,88	24,54	3,65	0,89	1,12	0,16	0,01	0,43	1,81	0,04	10,2
AZN2	56,45	21,71	6,47	0,96	1,00	0,18	0,04	0,36	2,21	0,07	9,44
AZN3	56,50	22,77	4,16	1,08	1,00	0,28	0,03	0,36	2,24	0,07	10,3

O teor em flúor determinado nestas argilas é de 0,018% em AZN1, 0,023% em AZN2 e 0,023% em AZN3.

O valor de pH também foi determinado, observando-se 4,7, 6,0 e 6,3, em AZN1, AZN2 e AZN3.

#### . Sais solúveis

Os valores dos sais solúveis analisados nas argilas AZN1, AZN2 e AZN3, estão representados no quadro 6.4.16.

Quadro 6.4.16 – Análise química quantitativa da determinação de sais solúveis

Sais Solúveis (%)	AZN1	AZN2	AZN3
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,030	0,003	0,019
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,032	0,002	0,014
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,164	0,029	0,037
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,014	0,004	0,015
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,29	0,05	0,06
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,11	0,03	0,12

Do teores quantificados salientam-se os valores relativamente elevados de Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> na argila AZN1, que podem indiciar a possível ocorrência de eflorescências em cloreto de sódio. E também de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nas argilas AZN1 e AZN2, que podem indiciar eflorescências de sulfatos.

#### . Composição mineral

A composição mineral destas argilas é constituída por filossilicatos e quartzo e, vestigialmente, feldspato potássico, plagioclase, dolomite e goethite. A fracção argilosa é constituída predominantemente por caulinite e ilite, ocorrendo a esmectite acessoriamente, acompanhada por vestígios de interestratificados 10-14 Å, quadro 6.3.17 e figura 6.4.17.



Quadro 6.4.17 – Composição mineral semiquantitativa obtida por DRX da fracção < 2 mm, das argilas do barreiro da Azinheira.

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite (%)	Vestig. (%)
AZN1	69	26	5	Inter.*
AZN2	61	33	6	Inter.*
AZN3	56	32	12	Inter.*

\* Interestratificados ilite - esmectite

Nestas argilas a cristalinidade da ilite, segundo Segonzac (1969), é baixa, conforme se exemplifica na figura 6.4.17.

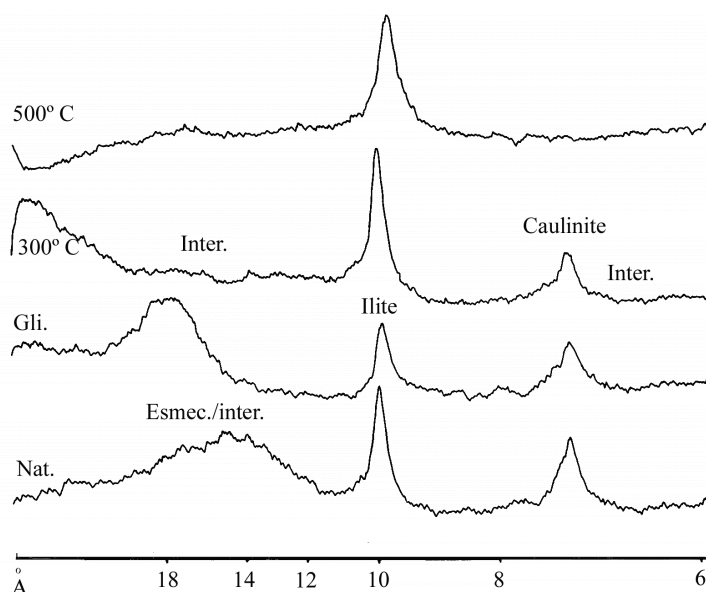


Figura 6.4.17 – Diffractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2mm da argila AZN1, Nat.- natural; Gli. - glicolada; aquecida a 300° C; e aquecida a 500° C

### . Superfície específica aparente

Os valores da superfície específica aparente, pelo ensaio do azul de metileno, estão de acordo com as análises texturais e mineralógicas realizadas.

Quadro 6.4.18 – Valores da superfície específica aparente obtida por adsorção do Azul de Metileno nas argilas do barreiro de Azinheira

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
AZN1	149
AZN2	142
AZN3	190

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

### 6.4.2.2 Transformações cerâmicas

O valor dos “pontos críticos” das curvas de secagem destas argilas, quadro 6.4.19 e figura 6.4.18, posiciona-se entre 13,4% e os 15,0%. Atendendo aos valores obtidos para o universo de argilas incluídas neste estudo, os registados nas argilas de Azinheira são intermédios. Salienta-se, também, a coincidência esperada entre o maior valor do ponto crítico e a argila mais caulinítica.

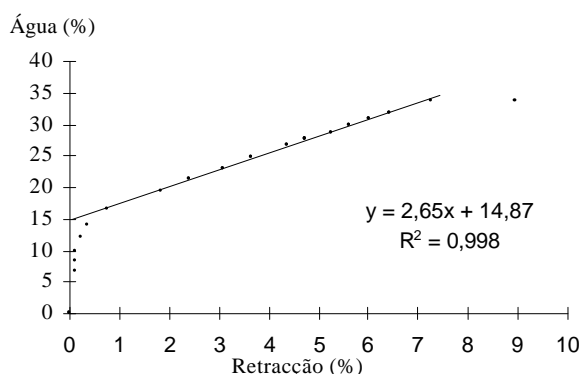


Figura 6.4.18 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila AZN1

Quadro 6.4.19 – Parâmetros das curvas de secagem

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
AZN1	15,04 ± 0,19	0,54 ± 0,05
AZN2	13,40 ± 0,40	0,51 ± 0,11
AZN3	13,37 ± 0,15	0,64 ± 0,05

#### . Cozedura

A primeira transformação que se observa nos registos térmicos, quadro 6.4.20 e figuras 6.4.19, 6.4.20 e 6.4.21, relaciona-se com a reacção endotérmica verificada até 200° C, atribuída à libertação de água adsorvida e água “zeolítica”, com maior incidência entre 52° C e 113°C. Na argila AZN3 esta reacção estende-se de forma mais evidente, como reflexo da sua composição mineral mais esmectítica. A perda de massa registada neste intervalo térmico oscila entre 2,2% e 2,4%.

A reacção seguinte, também endotérmica, é vestigial e associada à desidroxilação dos hidróxidos de ferro. As perdas aqui registadas são reduzidas, variando entre 0,2% a 0,7%, coincidindo o maior valor de perda de água com o maior teor em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na argila AZN3 verifica-se a ocorrência de uma reacção a 373° C, que indicia a presença de matéria orgânica. A perda de massa relacionada com esta reacção é de, aproximadamente, 1%.

*Figura 6.4.19 – Curva termogravimétrica e respectiva derivada, da argila AZN1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.*

*Figura 6.4.20 - Curva termodiferencial (DSC) e respectiva derivada, da argila AZN1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.*

*Figura 6.4.21 – Curva termodilatométrica da argila AZN1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.*

*Figura 6.4.22 – Difractogramas da argila AZN1, cozida a várias temperaturas. Musc. – Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo; FK. – Feldspato K; Al - g Alumina(?); H. – Hematite.*

Quadro 6.4.20 – Síntese do comportamento cerâmico durante a cozedura observados nos termogramas das argilas da Azinheira.

		AZN1*		AZN2		AZN3	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)	Temperat. (°C)	Δ massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	52,2 - 200	-2,2	49,9 - 230	-2,5	210	-2,2
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	260°	-0,2	281	-0,7	274 – 322	-0,2
	Matéria orgânica	-	-	-	-	373	-1,0
	Água de constituição	480 – 565	-6,5	482 – 568	-5,6	480 – 559	-5,6
	Decomposição dos carbonatos	-	-	Vest. (875°C)	Vest.	Vest. (875°C)	Vest.
	Total		- 8,9		- 8,8		- 9,0
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	90,8	Endotérmica	85,4	Endotérmica	81,5	Endotérmica
	Desidroxilação hidróxidos de Fe	260	Endotérmica	280	Endotérmica	270°C	Endotérmica
	Matéria Orgânica	-	-	-	-	37	Endotérm.
	Água de constituição	505	Endotérmica	512	Endotérmica	505	Endotérmica
	Decomposição dos carbonatos	-	Exotérmica	-	Exotérmica	Vest. (875°C)	Exotérmica
	Fase tipo espinela	952	Exotérmica	952	Exotérmica	953	Exotérmica
	Nucleação da Mulite	?	Exotérmica	?	Exotérmica	?	Exotérmica
	ATD	Reacções	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)	D dimensão	Temperat. (°C)
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	Vest. (573°C)	Expansão	Vest. (573°C)	Expansão	Vest. (573°C)	Expansão
Sinterização	Rearranjo de partículas	880	Contração	880	Contração	880	Contração
	Solução/precipitação	1010	Contração	1010	Contração	1010	Contração
Arrefecimento	Quartzo β - quartzoα	Vest. (573°C)	Contração	Vest. (573°C)	Contração	Vest. (573)	Contração
Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 5,9		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 6,5		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 5,7	

\*figuras 6.4.19, 6.4.20 e 6.4.21

Entre 480° C e 568° C ocorre a reacção endotérmica atribuída à desidroxilação dos minerais argilosos, onde se verificam as maiores perdas de massa durante a cozedura, com valores de 6,5% em AZN1, 5,6% em AZN2 e 5,6% em AZN3.

A 875° C verifica-se a ocorrência de uma reacção endotérmica, com perda de massa vestigial, que se atribui a vestígios de calcite.

A 953° C observa-se, no termograma diferencial, figura 6.4.20 e quadro 6.4.20, uma reacção exotérmica atribuída á formação da fase cristalina mulite, tal como demonstrado pelo difractogramas da argila AZN3 cozida, figura 6.4.22, que evidencia a

950° C vestígios de mulite, sendo já bem visível a 1025° C. A fase intermédia da espinela não se observa nestas argilas.

Nos DRX realizados às temperaturas mais elevadas, regista-se o crescimento da fase mulite e da hematite, assim como o aparecimento vestigial da fase cristalina de  $\gamma$ -alumina(?).

Das leituras dos termodilatogramas pode retirar-se informação da reduzida variação a 573° C, tanto no aquecimento como no arrefecimento, resultante da inversão do quartzo e, também, do início da sinterização. A fase de rearranjo de partículas iniciada com a primeira contracção sucede a 880° C e da fase solução precipitação (segunda contracção observada), a 1010° C. A contracção total dos provetes das argilas da Azinheira é de 5,9%, 6,5% e 5,7%, em AZN1, AZN2 e AZN3.

### 6.4.2.3. Propriedades cerâmicas

#### . Plasticidade

As características plásticas das argilas da Azinheira são avaliadas pelo conhecimento dos valores dos limites de liquidez e de plasticidade, índice de plasticidade, quadro 6.4.21, e pela projecção na carta de plasticidade, figura 6.4.23, considerando os campos de apetência à extrusão de Gippini, 1969.

Quadro 6.4.21 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg das argilas de Azinheira

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
AZN1	70,0	26,3	43,7
AZN2	69,5	25,4	44,1
AZN3	65,8	28,0	37,8

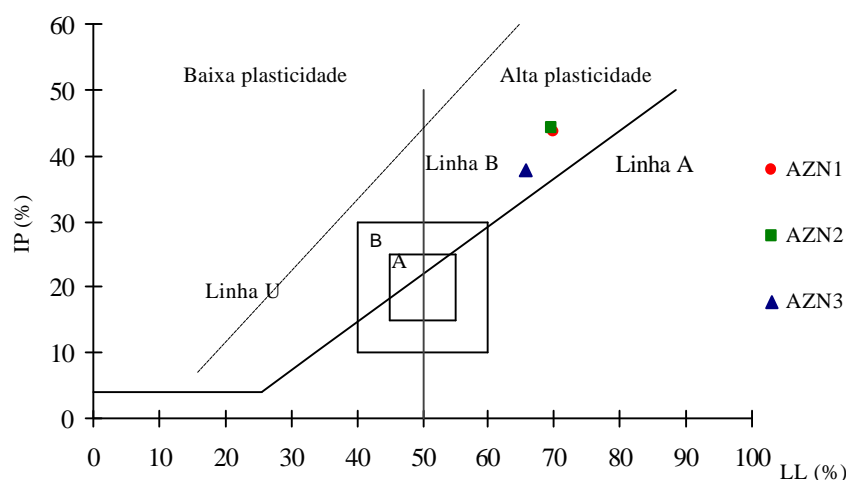


Figura 6.4.23 – Carta de plasticidade das argilas de Azinheira, considerando os campos propostos por Gippini, 1969, A – ótima apetência para conformação por extrusão; B - boa apetência para conformação por extrusão.

A informação obtida dos limites de consistência e da carta de plasticidade é que estas argilas tendem para a elevada plasticidade, pelo que na sua utilização industrial deverá ser considerada a lotação com materiais menos plásticos, de forma que o lote resultante tenha valores com limites de projecção coincidentes com o campo A ou B.

### . Conformação e secagem

Os valores da humidade necessária para conformação das argilas de Azinheira e as propriedades cerâmicas resultantes após secagem, estão contidas no quadro 6.4.22.

Quadro 6.4.22 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem em condições normais das argilas de Azinheira

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
AZN1	25,0	6,71 ± 0,17	75,32 ± 4,73	Laranja
AZN2	20,4	5,21 ± 0,42	65,73 ± 7,36	Laranja
AZN3	25,1	7,10 ± 0,22	87,96 ± 13,92	Cinza claro

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

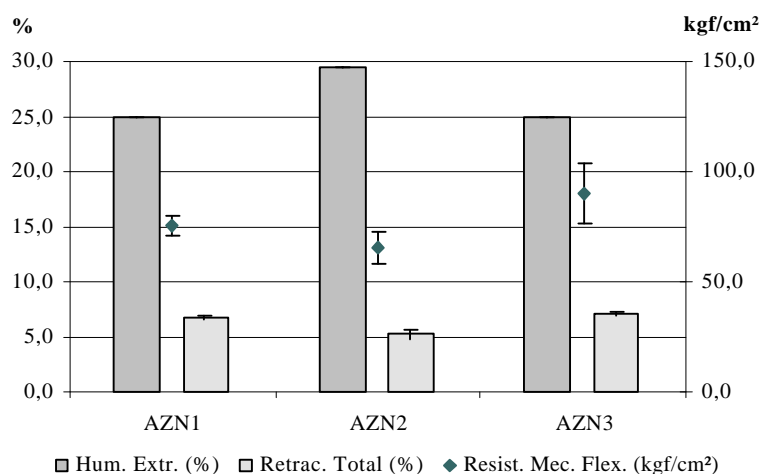


Figura 6.4.24 – Relação entre as propriedades cerâmicas médias de conformação e após secagem dos provetes das argilas de Azinheira.

Os valores de humidade de extrusão são, para as argilas AZN1 e AZN3, mais elevados, possuindo também maiores retracções. A relação entre os valores médios da resistência à flexão é semelhante aos valores da humidade de extrusão, quadro 6.4.22.

### . Cozedura

Os resultados após cozedura de cada argila, para as temperaturas indicadas, constam dos quadros 6.4.23, 6.4.24, e 6.4.25 e são representados nas figuras 6.4.25, 6.4.26 e 6.4.27.

Os valores obtidos, para a argila AZN1, indicam que a retracção total aumenta de 7,54% até 14,6% (equivalendo a valores de retracção seco-cozido entre 0,8% e 7,9%). A

resistência mecânica à flexão, a 875° C (com ciclo de 5° C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima), não é significativamente diferente do valor em seco. No entanto, esta propriedade varia consideravelmente a partir de 950° C, atingindo nas temperaturas mais elevadas valores acima dos 400 kgf/cm<sup>2</sup>. Os valores das propriedades dos corpos de prova cozidos a 875° C, mas num ciclo mais lento (1° C/min), são intermédias das dos valores das propriedades dos provetes das cozeduras 875° C e 950° C com ciclo mais rápido (5° C/min.). A absorção de água é elevada nas temperaturas de cozedura mais baixas, evoluindo até valores muito baixos (0,2%) nas temperaturas mais elevadas, acompanhada de um incremento assinalável na resistência mecânica à flexão, como já referido. As eflorescências são abundantes nos corpos cozidos a baixas temperaturas, observando-se a sua redução para as temperaturas mais elevadas. Os sais que originam estas eflorescências são de sulfato de cálcio (gesso/anidrite), que precipita apresentando cristais com hábito acicular, e de sulfato de sódio e cálcio com aspecto sacaroíde (syngenite(?)).

Quadro 6.4.23 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila AZN1 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	7,54 ± 0,13	89,30 ± 29,91	16,93 ± 0,17	Branças *	Laranja
950° C	8,05 ± 0,20	252,47 ± 49,48	15,09 ± 0,21	Branças *	Vermelho claro
1025° C	10,65 ± 0,43	311,10 ± 42,82	9,50 ± 0,17	-	Vermelho
1100° C	13,72 ± 0,17	413,88 ± 47,66	0,22 ± 0,09	-	Vermelho escuro
1175° C	14,61 ± 0,15	411,98 ± 35,47	0,26 ± 0,16		Castanho
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	7,90 ± 0,1	185,90 ± 17,56	16,15 ± 0,09	Branças *	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

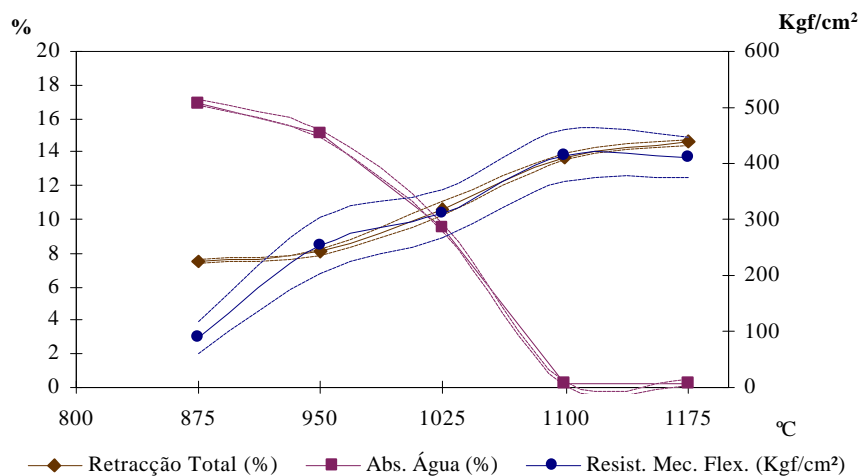


Figura 6.4.25 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argilas AZN1 após cozedura com taxa de 5° C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima.



Os corpos de prova da argila AZN2 têm valores de retracção total de 6% a 13 %, entre as temperaturas mínima e máxima consideradas, que equivalem a retracções seco-cozido de 0,7% a 7,8%. A resistência mecânica à flexão aumenta com o aumento de temperatura, de 138,5 kgf/cm<sup>2</sup> até 413 kgf/cm<sup>2</sup>. A evolução da absorção de água é semelhante à registada na argila AZN1, variando de 16% (na temperatura mais baixa) até valores de 0,3% a 1175° C. Tal como para a argila AZN1, também as propriedades cerâmicas observadas a 875° C, com ciclo de 1° C/min., são intermédios dos valores das propriedades dos corpos de prova cozidos entre 857° C e 950° C, com ciclo de 5° C/min.

Quadro 6.4.24 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila AZN2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de cozedura de 5° C/min. e 1 hora de residência à temperatura máxima

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,96 ± 0,22	138,51 ± 12,05	15,88 ± 0,13	Branças **	Vermelho+
950° C	7,18 ± 0,14	232,94 ± 31,39	14,98 ± 0,14	Branças **	Vermelho+
1025° C	10,17 ± 0,25	307,46 ± 11,59	7,89 ± 0,22	Branças *	Vermelho+
1100° C	12,67 ± 0,27	377,72 ± 38,71	0,73 ± 0,28	-	Vermelho escuro+
1175° C	13,08 ± 0,17	413,45 ± 47,85	0,27 ± 0,04	-	Castanho+
875° C ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,86 ± 0,36	153,32 ± 11,20	15,67 ± 0,24	Branças **	Vermelho+

\* vestigial; \*\*\*\* abundante  
+ coração negro

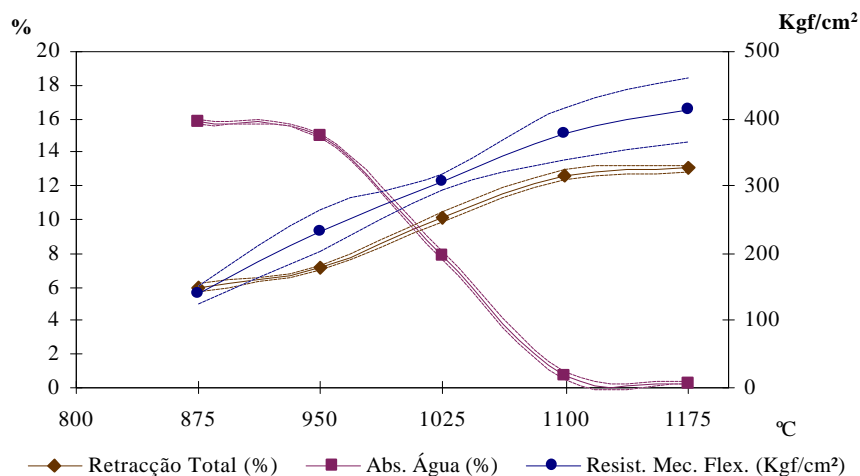
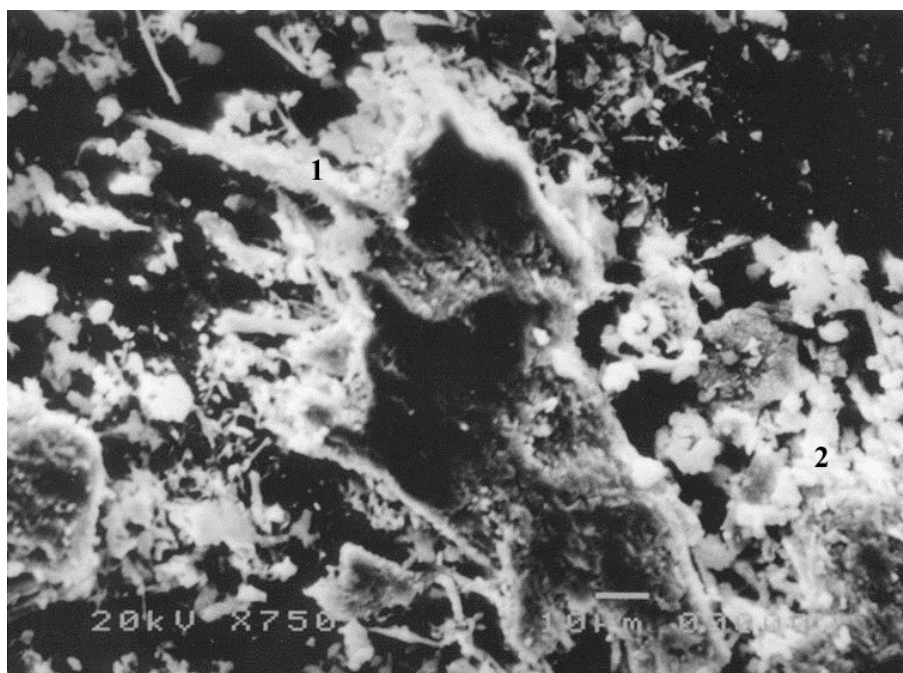


Figura 6.4.26 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argila AZN2 após cozedura com taxa de 5° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

As eflorescências observadas nos provetes da argila AZN2 são abundantes às temperaturas mais baixas, diminuindo até 1025° C. Os sais identificados são de gesso/anidrite e syngenite(?), fotografia 6.5. Salienta-se a ocorrência de “coração negro” resultante do excesso de matéria orgânica, já assinalada nas análises térmicas, que

interfere nos valores de resistência mecânica, favorecendo o seu aumento, mas também, a maior amplitude do desvio padrão, por possibilitar o aparecimento de microfracturas.



Fotografia 6.5 – Morfologia das eflorescências obtidas em SEM, ampliação 750 vezes, observadas após o ensaio de ocorrência de eflorescência nos corpos de prova da argilas AZN2 cozidos a 875° C. 1 – gesso/anidrite 2 – syngenite (?).

A argila AZN3 tem valores de retracção da mesma ordem de grandeza dos registadas para as outras argilas do barreiro de Azinheira.

Relativamente à resistência mecânica à flexão destacam-se os valores elevados logo a 950° C, atingindo o valor máximo (562 kgf/cm<sup>2</sup>) a 1100° C, enquanto a 1175° C o seu valor é mais baixo que o antecedente, sugerindo o início de sobrecozedura.

Quadro 6.4.25 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila AZN3 cozidos a diferentes temperatura com taxa de aquecimento de 5° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	7,40 ± 0,18	139,52 ± 12,12	16,87 ± 0,29	Branças *	Vermelho+
950° C	8,76 ± 0,18	397,14 ± 38,41	13,37 ± 0,28	-	Vermelho+
1025° C	11,13 ± 0,35	464,46 ± 44,59	7,31 ± 0,57	-	Vermelho escuro+
1100° C	13,03 ± 0,18	562,25 ± 52,31	0,14 ± 0,11	-	Castanho+
1175° C	13,22 ± 0,20	550,24 ± 55,05	1,13 ± 0,39	-	Castanho escuro+
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	7,62± 0,27	257,26 ± 47,67	17,10 ± 0,11	Branças **	Vermelho+

\* vestigial; \*\*\* abundante

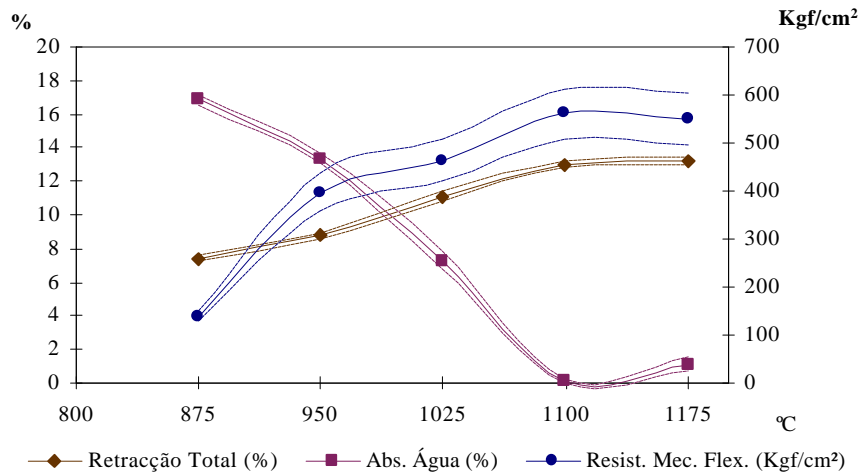


Figura 6.4.27 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argila AZN3 após cozedura com taxa de 5° C/min. e uma hora de patamar à temperatura máxima.

A absorção de água é elevada a baixas temperaturas, decrescendo até valores de 0,14% a 1100° C. A 1175° C o valor torna a aumentar para 1,1%, confirmando a tendência de sobrecozedura já observada na variação da resistência mecânica.

A formação de eflorescências só se observa, de forma vestigial, nos provetes cozidos a 875°C. A ocorrência de coração negro confirma a existência de matéria orgânica e o fecho prematuro dos poros da superfície dos corpos de prova.

#### 6.4.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

A sensibilidade das argilas de Azinheira à reabsorção de água, após a secagem, está expressa no quadro 6.4.26. As informações retidas dos dados obtidos indicam que, relativamente à expansão verificada, a sua amplitude é similar nas argilas AZN1 e AZN2 (0,15 e 0,16%), e ligeiramente mais elevada em AZN3. No que concerne à variação de peso, em seco, também é superior em AZN3, embora de valor médio (8,37%), enquanto que em AZN1 se registou uma variação de 7,72% e em AZN2 de 6,51%. A resistência mecânica mais baixa (16,2 kgf/cm<sup>2</sup>) verificou-se em AZN3, com perda aproximada de 81,6% relativamente aos corpos de prova secos, sendo as perdas de AZN1 73,0% e de AZN2 66,8%.

Quadro 6.4.26 - Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão dos provetes das argilas do barreiro de Azinheira depois de reabsorção de água após secagem.

REABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SECAGEM (99% DE H.R.)			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Variação de Peso (%) (seco - reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
AZN1	0,15 ± 0,05	7,72 ± 0,73	20,3 ± 4,6
AZN2	0,16 ± 0,04	6,51 ± 0,45	21,8 ± 2,4
AZN3	0,21 ± 0,07	8,37 ± 0,74	16,2 ± 5,8

Na relação dos valores obtidos está patente o efeito da composição mineral e textura das argilas. Assim, a argila com composição mineral mais esmectítica e maior percentagem de fracção argilosa é a que apresenta a maior percentagem de expansão e de aumento de peso, bem como a maior perda de resistência mecânica à flexão.

A influência da reabsorção de água após secagem na argilas AZN1, quadro 6.4.27, é relevante, principalmente no que concerne à resistência mecânica, uma vez que os valores são bastante mais baixos quando comparados com os valores dos provetes cozidos sem rehidratação após secagem (perdas de 82,4% a 950° C; 34,6% a 1025° C e 81,6% a 1100° C). Além disso apresentam também desvios padrão elevados, e na cozedura de 1100°C o valor de RMF é inferior ao da cozedura a 1025° C, em virtude dos defeitos (mecânicos) introduzidos durante a reabsorção de água.

Quadro 6.4.27– Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila AZN1, depois de reabsorção de água após secagem (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,94 ± 0,05	44,44 ± 17,17	15,18 ± 0,13	Branças *
1025° C	9,96 ± 0,37	203,46 ± 67,15	10,45 ± 0,19	-
1100° C	13,20 ± 0,24	75,98 ± 29,36	2,88 ± 0,12	-

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

A retracção linear dos provetes cozidos após rehidratação apresenta valores ligeiramente mais baixos relativamente aos cozidos sem rehidratação, sendo também a absorção de água um pouco superior.

Na argila AZN2, quadro 6.4.28, tal como na argila AZN1, os valores relativos à retracção total nos provetes cozidos com reabsorção de água depois de secos tem valores ligeiramente inferiores aos cozidos sem reabsorção de água após secagem, sendo também a absorção de água ligeiramente superior. Os valores da resistência mecânica à flexão são igualmente mais baixos (18,5% a 950° C; 11,6% a 1025° C e 72,6% a 1100°C), assim como a 1100° C relativamente à temperatura de 1025° C.

Quadro 6.4.28 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila AZN2, depois de reabsorção de água após secagem (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências
950° C	7,04 ± 0,08	189,01 ± 24,72	15,82 ± 0,11	Branças *+
1025° C	10,09 ± 0,16	271,91 ± 47,70	7,90 ± 0,38	Branças *+
1100° C	12,25 ± 0,11	103,67 ± 31,12	0,86 ± 0,28	- +

\* vestigial; \*\*\*\* abundante, + coração negro

Na argila AZN3, quadro 6.4.29, observa-se a mesma situação relativamente à diferença de valores das propriedades cerâmicas determinadas. Assim, o valor médio da retracção linear é inferior, enquanto a absorção de água é ligeiramente superior relativamente aos provetes cozidos à mesma temperatura, mas não com reabsorção de água depois de secos. Os valores da resistência mecânica são inferiores, observando-se perdas na resistência mecânica de 75,2% a 950° C e de 65,1% a 1100°C.

A ocorrência de eflorescências e de coração negro é idêntica aos dos corpos de prova cozidos sem reabsorção de água após secagem.

*Quadro 6.4.29 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila AZN3 depois de reabsorção de água após secagem e cozedura (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	8,00 ± 0,21	98,46 ± 37,62	15,32 ± 0,23	Branças ***+
1025° C	9,95 ± 0,10	187,54 ± 44,31	8,24 ± 0,53	Branças ***+
1100° C	12,32 ± 0,22	196,27 ± 43,31	0,78 ± 0,11	- +

\* vestigial; \*\*\*\* abundante; + coração negro

#### **6.4.2.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Azinheira**

O barreiro Azinheira situa-se próximo da bordadura Este da bacia Pliocénica de Rio Maior, estando a unidade extractiva onde se exploram as “Argilas de Tomar” situada mais a ocidente. A sua proximidade com o afloramento de formações evaporíticas, ricas em matéria orgânica, parece influenciar as características das argilas deste barreiro.

As argilas amostradas são muito finas, com cerca de 70% do total <2 µm, e os resíduos no crivo 63 µm inferior a 2,1%. A composição mineral é constituída, essencialmente, por quartzo e filossilicatos, com vestígios de feldspato, dolomite e goethite. A fracção argilosa é ilítica-caulinítica, apresentando vestígios de esmectite e interstratificados 10-14 Å. O teor de flúor é 0,018% em AZN1, 0,023% em AZN2 e 0,023% em AZN3. O pH é ácido, com valores entre 4,6 e 6,1. A superfície específica aparente destas argilas está compreendida entre 142 e 190 m<sup>2</sup>/g, sendo o valor mais elevado coincidente com a argila mais esmectítica (AZN3).

O comportamento cerâmico na secagem indica valores do ponto crítico entre 13,4% e 15%, em que o maior índice é coincidente com a argila mais caulinítica.

Durante a cozedura, às perdas de água de adsorção e “zeolítica” correspondem diminuições de massa entre 2,2% e 4%, e à desidroxilação dos hidróxidos de ferro de 0,2% a 0,7%. Em AZN3 regista-se uma perda de massa a 373° C, indicando a ocorrência de matéria orgânica. A desidroxilação dos minerais argilosos verifica-se entre 480°C e 568° C, com

perdas de massa entre 5,6% e 6,5%. Observa-se também, nos termogramas diferencial e gravimétrico, variação vestigial de massa a 875° C, que coincide com a transformação da calcite em CaO. A destruição da moscovite e a nucleação de mulite ocorrem entre 950° C e 1025°C. A 1175° C observa-se, em DRX, a formação de  $\gamma$ -alumina(?).

Nos termodilatogramas a inversão do quartzo não é bem marcada. O início da sinterização processa-se a 880°C, enquanto as fases de rearranjo de partículas e de solução precipitação a 1020° C. A retracção total, com aquecimento até 1100° C, varia entre 5,7% e 6,5%.

No que respeita às propriedades cerâmicas os valores revelam elevada plasticidade, confirmando a projecção no diagrama de Winkler. A humidade para conformação por extrusão situa-se entre 20,4% e 25,1% (base húmida) e, após secagem, a resistência mecânica à flexão varia entre 75 kgf/cm<sup>2</sup> e 88 kgf/cm<sup>2</sup> e a retracção linear entre 5,2% e 7,1%, coincidindo os valores mais elevados com a maior quantidade relativa de esmectite.

Após cozedura exibem valores de resistência mecânica elevados, atingindo nas temperaturas mais altas ensaiadas 400 kgf/cm<sup>2</sup> em AZN1 e AZN2 e 500 kgf/cm<sup>2</sup> em AZN3. A retracção total varia de entre 6,0% e 7,5% a 875° C; entre 12,6% e 13,7% a 1100° C, enquanto a absorção de água evolui desde 15% a 875° C/min. até 0,3% a 1175° C. A argila AZN3 exhibe indícios de sobrecozedura a 1175°C, em virtude do valor médio de resistência mecânica ser menor que na temperatura antecedente e a absorção de água ser maior.

A afectar negativamente estas argilas salienta-se a ocorrência de eflorescências de sulfato de cálcio nas temperaturas de cozedura mais baixas, e também de coração negro em praticamente todos os provetes das argilas AZN2 e AZN3.

As propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem são afectadas negativamente, apresentando valores de expansão entre 0,50% e 0,21%, aumento de peso entre 6,5% e 8,4% e perda de resistência mecânica entre 66,8% e 81,6%, sendo a argila AZN3 a que revela maior sensibilidade a este fenómeno. Na cozedura os valores destas propriedades são sistematicamente inferiores, apresentando também AZN1 e AZN2 perdas de resistência mecânica a 1100° C, relativamente a 1025° C, apesar de não ser acompanhada pelo aumento de absorção de água.

Tal como nos provetes sem reabsorção de água após secagem também se observam eflorescências a 950° C nos corpos de prova de todas as argilas, que se mantêm nas argilas AZN2 e AZN3 mesmo a 1025°C. A ocorrência de coração negro é uma constante em todos os corpos de prova de AZN2 e AZN3.

Em termos de perspectiva de utilização na indústria cerâmica, estas argilas pela sua resistência mecânica a baixas temperaturas de cozedura, principalmente a partir de 950°C e pelos valores de absorção de água registados acima de 1025° C, deve privilegiar

preferencialmente produtos que envolvam cozeduras mais elevadas, como a telha, a tijoleira gresificadas, ou mesmo em revestimento (tijolos face à vista), pois a temperaturas abaixo de 1025° C observa-se a ocorrência de eflorescências de gesso e syngenite(?) além de coração negro, que pode penalizar os produtos cozidos a mais baixas temperaturas. Sugere-se mesmo que sejam adicionadas argilas mais magras ou preferencialmente siltes e areias (em quantidade controladas), de forma a facilitar a oxidação das zonas dos núcleos e evitar a formação de “coração negro”.



### 6.4.3. Barreiro de Vila Nova da Rainha

O barreiro de Vila Nova da Rainha (Carregado) é aquele situado mais a sul da área considerada, sendo o acesso feito pela estrada EN-366 que liga Santarém ao Carregado. As coordenadas ao ponto central são, respectivamente, 233,900 km e 132,100 km para o meridiano e paralelo. A unidade transformadora proprietária do barreiro está instalada no Carregado, a cerca de 10 km para sudoeste, produzindo com estas argilas essencialmente pavimento vermelho prensado.

Nesta região a unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” aflora numa área relativamente extensa correspondente à notação  $M^{1-4}$  do extracto da Carta Geológica da figura 6.4.28 (tal como a notação P corresponde à unidade litoestratigráfica “Arenitos do Ulme”). Foram estudadas, do ponto de vista estratigráfico, por Barbosa (1995), através do levantamento de dois perfis, o primeiro localizado em Vila Nova da Rainha com base na informação disponibilizada pela exposição da frente de exploração do barreiro estudado, e outro em Archino, situado a cerca de 20 km para noroeste, que revelaram espessura aproximada de 30 metros para esta formação, sendo a base mais arenosa.

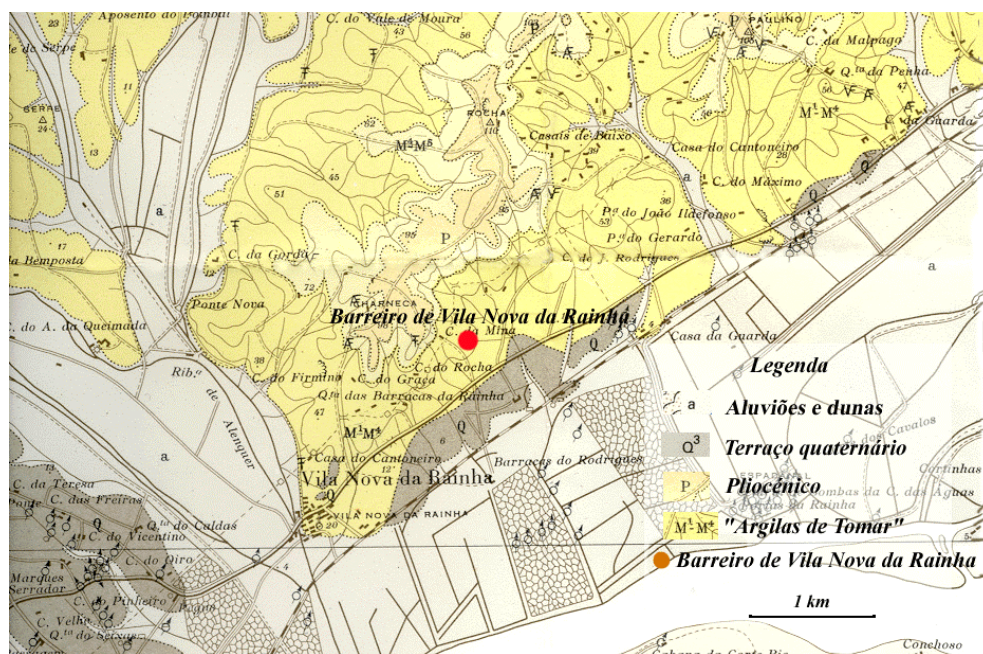


Figura 6.4.28 - Extracto da carta geológica de Portugal 1:50 000, folha 30 – D (Alenquer) onde se situa o barreiro de Vila Nova da Rainha (Zbyszewski, 1953).

O barreiro, à data da última visita, era constituído por duas frentes de exploração em avanço, uma localizada a Oeste e a outra a Sul, conforme esquema da figura 6.4.29. Na frente virada a sul eram observados os três níveis de argilas VNR1, VNR2 e VNR3, com espessuras de 3 m, 3 m e 2 m respectivamente, enquanto a frente virada a oeste apresentava um nível arenoso, referenciado por VNRA, com cerca 2 m de espessura, sobre o nível argiloso VNR4, de base, com espessura superior a 5 m.



A cobertura, essencialmente conglomerática, torna-se mais possante para Norte, mas em virtude de ter sido explorada para inertes de construção, a sua espessura actual não ultrapassa 2 m. A frente virada a oeste não tem, presentemente, qualquer depósito de cobertura, pois foi igualmente explorada para utilização em obras de construção civil.

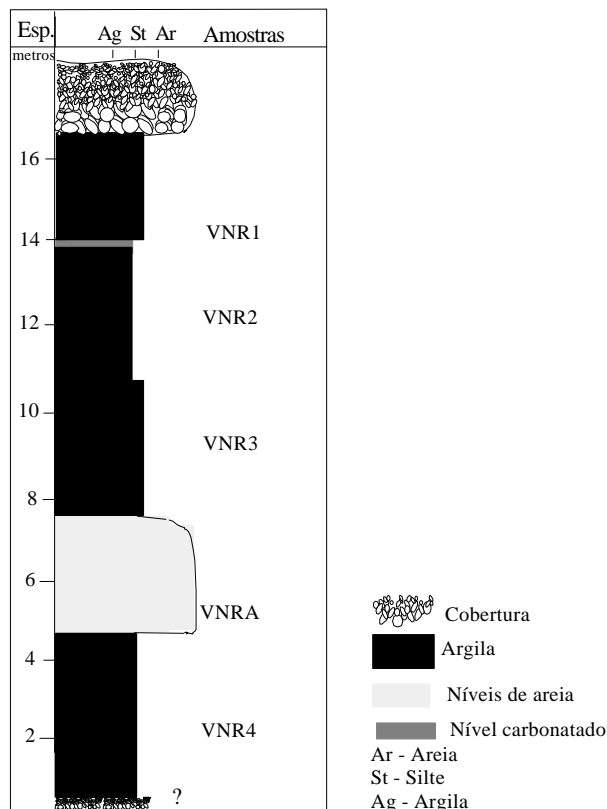


Figura 6.4.29 – Perfil estratigráfico do barreiro de Vila Nova da Rainha

### 6.4.3.1. Propriedades texturais e composicionais das argilas de Vila Nova da Rainha

#### . Granularidade

Os parâmetros granulométricos das argilas e do nível arenoso de Vila Nova da Rainha, e respectivas curvas, estão projectadas na figura 6.4.30 e 6.4.31 e quadro 6.4.30.

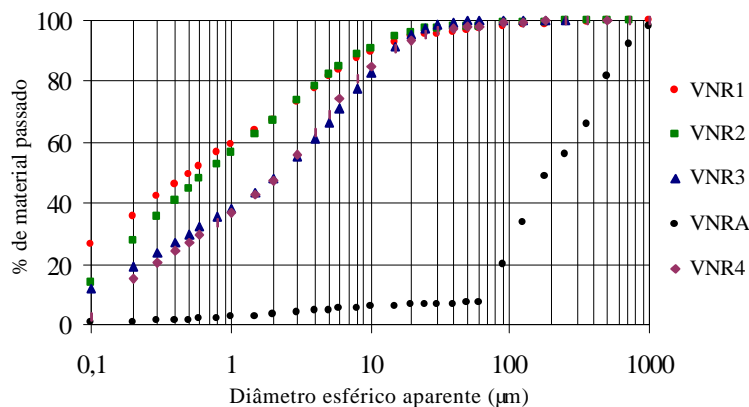


Figura 6.4.30 – Granulometria das argilas e arenito do barreiro de Vila Nova da Rainha

Verifica-se que os níveis superiores VNR1 e VNR2 são constituídos por maior percentagem de fracção <2 µm, enquanto que nos dois níveis de argilas inferiores amostrados predomina a fracção siltosa. O arenito intercalar possui uma fracção argilosa reduzida (3,2%), contendo a fracção >63 µm 89,5% da população total.

Quadro 6.4.30 - Parâmetros granulométricos das argilas e arenito de Vila Nova da Rainha

Argilas e areia	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
VNR1	67,4	27,1	5,5	29,7	2,9	0,52
VNR2	67,3	29,0	3,7	31,2	1,5	0,69
VNR3	48,2	47,3	4,5	51,6	0,3	2,26
VNRA	3,2	3,14	93,7	7,2	89,5	191,5
VNR4	47,5	46,1	6,4	51,1	1,4	2,29

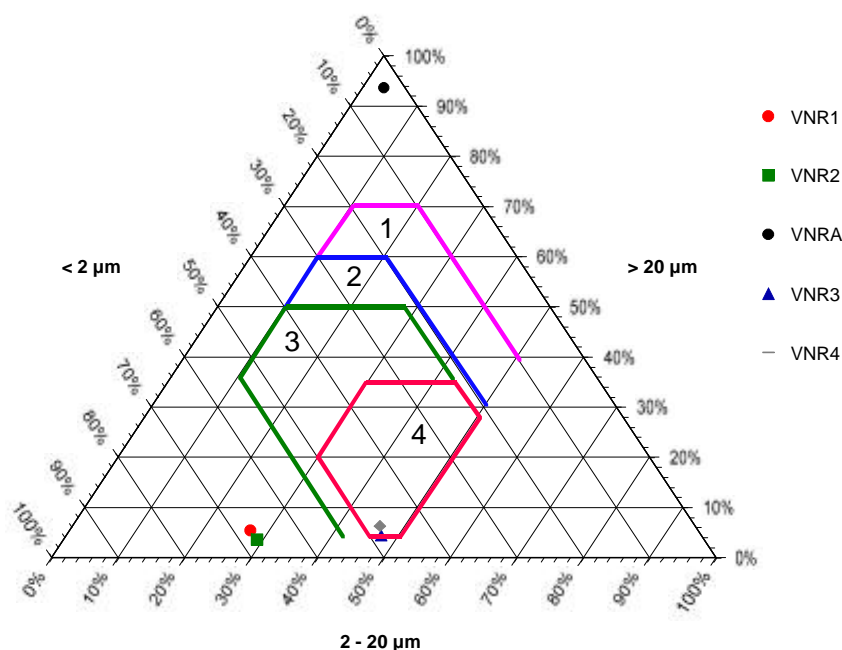


Figura 6.4.31 – Projecção no diagrama de Winkler das argilas e arenito do barreiro de Vila Nova da Rainha. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira

A projecção no diagrama de Winkler, figura 6.4.31, indica a granularidade fina das argilas dos níveis superiores, situando-se fora dos limites definidos como as áreas de apetência cerâmica, necessitando de incorporação de material mais grosseiro para atingir aqueles domínios. As argilas dos níveis inferiores são argilo-siltíticas e estão incluídas no domínio de apetência para o fabrico de tijoleira, apesar de muito próximo dos limites de granularidade fina, podendo necessitar, de acordo com este diagrama, da incorporação de quantidades reduzidas de material > 20 µm. A projecção das fracções do nível arenoso aproxima-se do vértice da fracção mais grosseira do diagrama, pois constitui 97,3% desta argila.

### .Composição química

A composição química, quadro 6.4.31, reflecte a maior percentagem de fracção <2 µm nas argilas NRZ1 e NRZ2, que apresentam menores teores em SiO<sub>2</sub> e mais elevados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e perdas ao rubro superiores. O teor em K<sub>2</sub>O aumenta, nestas argilas, do topo para da base, variando entre 3,19% e 3,57%.

Os teores em flúor registados foram 0,037% em VNR1, em VNR2 0,040%, 0,029% em VNR3 e 0,032% em VNR4.

Quadro 6.4.31 – Composição química, obtida por FRX, dos elementos maiores das argilas do barreiro de Vila Nova da Rainha

Argilas	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PR (%)
VNR1	57,94	19,81	7,30	1,26	0,94	0,17	0,02	0,15	3,19	0,06	7,76
VNR2	57,30	19,62	6,95	1,73	0,91	0,32	0,04	0,14	3,26	0,05	8,12
VNR3	59,33	17,97	6,67	2,10	0,89	0,39	0,04	0,21	3,27	0,09	7,32
VNR4	60,11	18,19	6,56	1,68	0,95	0,28	0,03	0,13	3,53	0,06	7,25

O pH das argilas também foi determinado, tendo-se obtido, respectivamente para VNR1, VNR2, VNR3 e VNR4, os valores de 8,3, 8,7, 7,6 e 8,2.

### . Sais solúveis

Os valores dos sais solúveis analisados nas argilas VNR2 e VNR3 estão representados no quadro 6.4.32. Os valores obtidos são baixos, não indiciando a eventual ocorrência de eflorações provenientes da existência de sais solúveis nestas argilas.

Quadro 6.4.32 – Análise química quantitativa da determinação de sais solúveis

Sais Solúveis (%)	VNR2	VNR3
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	0,003	0,006
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	0,004	0,004
Sódio (Na <sup>+</sup> )	0,047	0,101
Potássio (K <sup>+</sup> )	0,007	0,003
Cloretos (Cl <sup>-</sup> )	0,10	0,13
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,01	0,049

### . Composição mineral

A composição mineral destas argilas é constituída, essencialmente, por filossilicatos e, em menor quantidade, por quartzo, assinalando-se também a presença de dolomite, feldspato potássico, plagioclases e goethite e, vestigialmente, dolomite, opala c/ct e anatase.

A fracção argilosa, quadro 6.4.33 e figura 6.4.32, é constituída por ilite (38% a 51%), sendo as maiores percentagens registadas nas argilas VNR1 e VNR2, assim como de caulinite, que varia de 28% a 39%. A presença mais relevante em esmectite observa-se nas argilas basais VNR3 e VNR4, com 33% e 27%.

Quadro 6.4.33 – Composição mineral semiquantitativa, obtida por DRX, da fracção < 2  $\mu\text{m}$ , das argilas de Vila Nova da Rainha.

Argilas	Caulinite (%)	Ilite (%)	Esmectite (%)	Vestig. (%)
VNR1	39	51	10	-
VNR2	34	47	19	-
VNR3	30	38	33	-
VNR4	28	45	27	-

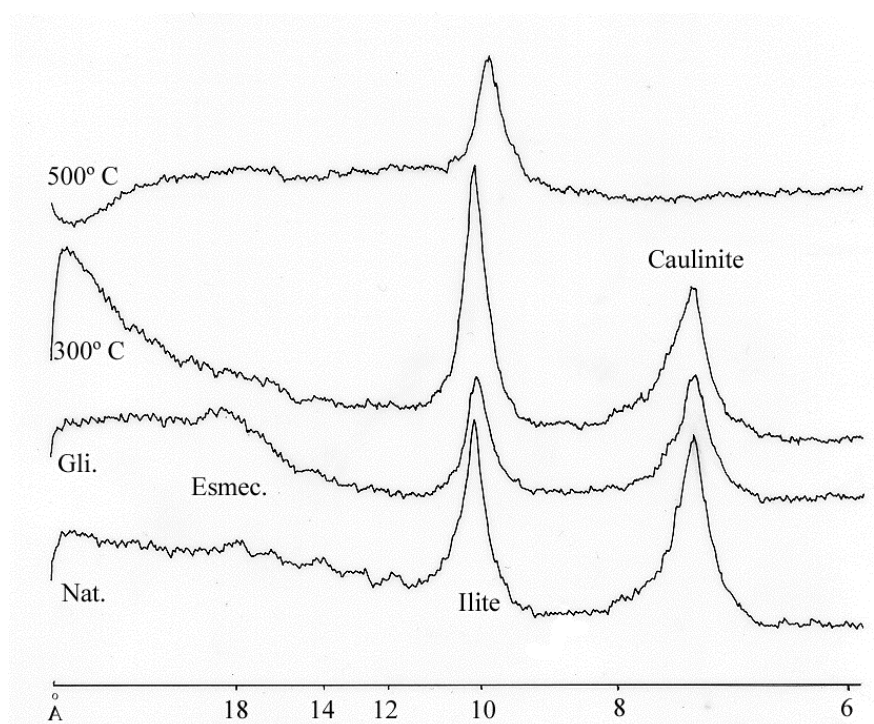


Figura 6.4.32 – Diffractogramas correspondentes aos agregados orientados da fracção <2 $\mu\text{m}$  da argila VNR1, Nat.- natural; Gli. - glicolada; aquecida a 300° C; e aquecida a 500° C

### . Superfície específica aparente

Os valores da superfície específica aparente, quadro 6.4.34, situam-se entre 205,2 e 210,7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Os valores superiores registaram-se nas argilas mais esmectíticas VNR3 e VNR4. Embora os valores de VNR1 e VNR2, com menor percentagem de esmectite, se aproximem dos de VNR3 e VNR4, a fracção granulométrica <2  $\mu\text{m}$  é superior nestas argilas.

Quadro 6.4.34 – Valores da superfície específica aparente obtidos pelo método de adsorção do Azul de Metileno nas argilas de Vila Nova da Rainha

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
VNR1	205,2
VNR2	208,4
VNR3	210,7
VNR4	207,1

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

#### 6.4.3.2. Comportamento cerâmico

O comportamento na secagem dos corpos de prova das argilas de Vila Nova da Rainha está representado na figura 6.4.33, e os parâmetros das respectivas curvas constam quadro 6.4.35.

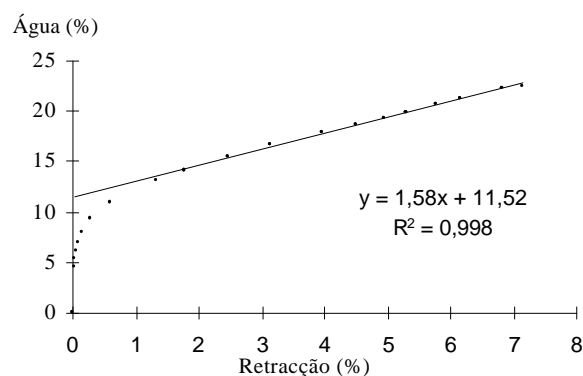


Figura 6.4.33 – Curva de secagem de um corpo de prova da argila VNR4

Quadro 6.4.35 – Parâmetros das curvas de secagem

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
VNR1	11,86 ± 0,17	0,69 ± 0,13
VNR2	11,57 ± 0,10	0,75 ± 0,08
VNR3	13,01 ± 0,04	0,94 ± 0,24
VNR4	11,58 ± 0,16	0,69 ± 0,08

Os valores das médias dos pontos críticos apresentados pelos corpos de prova das argilas VNR1, VNR2 e VNR4 são muito próximos, variando entre 11,6 e 11,9%. A argila VNR3 apresenta um valor superior (13,0%), sendo contudo o valor de retracção após o ponto crítico também superior.

#### .Cozedura

As transformações mais importantes, observadas nos termogramas durante a cozedura, constam do quadro 6.4.36 e estão exemplificadas nas figuras 6.4.34, 6.4.35, 6.4.36 e 6.4.37.

A primeira reacção é endotérmica, cujo registo se inicia a cerca de 50°C e termina entre 210°C e 220°C, sendo atribuída à libertação da água adsorvida e “zeolítica”. As perdas de massa observadas variam entre 2,5% e 4,1%.

A reacção seguinte, também endotérmica, observada entre 244° C e 331° C, é atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, correspondendo-lhe perda de massa entre 0,7% e 0,2%, sendo as perdas mais elevadas nas argilas mais finas.

Quadro 6.4.36 – Síntese do comportamento cerâmico durante a cozedura observadas nos termogramas das argilas provenientes do barreiro de Vila Nova da Rainha

		VNR1		VNR2		VNR3		VNR4*	
ATG	Reacções	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)	Temperat. (°C)	D massa (%)
Aquecimento	Água adsorvida e “zeolítica”	49 - 211	-2,5	51 - 210	-4,1	58 - 210	-3,3	51 - 220	-2,3
	Desidroxil. Hidróxid. Fe	311 - 331	-0,7	268 - 310	-0,4	244 - 288	-0,3	262 - 318	-0,2
	Água de constituição	466 - 720	-4,8	453 - 570	-4,1	459 - 547	-3,2	453 - 577	-3,4
	Decomp. carbonatos	-	-	-	-	Vest. (875°C)	-0,5	-	-
Total			- 8,0		- 8,6		- 7,3		- 5,9
DSC	Reacções	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia	Temperat. (°C)	D energia
	Água adsorv. e “zeolítica”	105	Endotérm.	82	Endotérm.	83	Endotérm.	76	Endotérm.
	Desidroxil. Hidróxid. Fe	315	Endotérm.	307	Endotérm.	280	Endotérm.	303	Endotérm.
	Água de constituição	515	Endotérm.	507	Endotérm.	510	Endotérm.	509	Endotérm.
	Decomp. Carbonatos	-	Exotérm.	-	Exotérm.	-	Exotérm.	-	Exotérm.
	Fase tipo espinela	915	Exotérm.	910	Exotérm.	-	Exotérm.	910	Exotérm.
	Nucleação de Mulite	-	Exotérm.	-	Exotérm.	-	Exotérm.	-	Exotérm.
ATD	Reacções	Temperat. (°C)	Δ dimensã	Temperat. (°C)	Δ dimensã	Temperat. (°C)	Δ dimensã	Temperat. (°C)	Δ dimensã
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	Vest. (573°C)	Expans.	Vest. (573°C)	Expans.	Vest. (573°C)	Expans.	Vest. (573°C)	Expans.
Sinterização	Rearranjo de partículas	880	Contrac.	870	Contrac.	870	Contrac.	880	Contrac.
	Solução/precipitação	-	Contrac.	960	Contrac.	980	Contrac.	980	Contrac.
Arrefecim.	Quartzo β - quartzoα	Vest. (573°C)	Contrac.	Vest. (573°C)	Contrac.	Vest. (573°C)	Contrac.	Vest. (573°C)	Contrac.
Total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 5,7		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 4,9		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 3,6		Δl/l <sub>0</sub> (%) = - 3,9	

\*figuras 6.4.34, 6.4.35 e 6.4.36

*Figura 6.4.34 – Curva termogravimétrica e respectiva derivada da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.*

*Figura 6.4.35 - Curva termodiferencial (DSC) e respectiva derivada da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até a 1000° C.*

*Figura 6.4.36 - Curva termodilatométrica da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até a 1000° C.*

*Figura 6.4.37 – Difractogramas da argila VNR4, cozida a várias temperaturas. Musc. – Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo; FK. – Feldspato K; Al - g- Alumina(?); H. – Hematite.*



A desidroxilação dos minerais argilosos tem início entre 453° C e 466°C e prolonga-se até 720° C em VNR1, 570°C em VNR2, 547°C em VNR3 e 577°C em VNR4. As perdas de massa registadas nesta reacção endotérmica são de 4,8% em VNR1, 4,1% em VNR2, 3,2% em VNR3 e 3,4% em VNR4.

A decomposição de carbonatos só é verificada, de forma vestigial, em VNR3.

Entre 910°C e 915°C verifica-se a ocorrência de uma reacção exotérmica, atribuída à formação da fase intermédia de alta temperatura do tipo espinela. A perda de massa total registada nos termogramas é de 8,0% e 8,6% nas mais ricas em fracção <2 µm (VNR1 e VNR2), e 7,3% e 5,9% em VNR3 e VNR4.

As fases cristalinas que se formam a partir de 1000° C são observadas nos difractogramas de raios X representados na figura 6.4.37, onde se constata a formação de mulite entre 950° C e 1025° C, a formação de  $\gamma$ -alumina(?) a 1175°C, o desaparecimento da moscovite a 950° C e dos feldspatos a 1100°C e o aumento progressivo de hematite até ser alcançada a temperatura mais elevada.

Nos registos termodilatométricos, as transições quartzo- $\alpha$ /quartzo- $\beta$ /quartzo- $\alpha$  durante a cozedura e o arrefecimento não são significativas, correspondendo a conteúdos de quartzo relativamente baixos. O início da contracção (sinterização na presença de fase líquida) correspondente ao rearranjo de partículas, é marcado entre 870°C e 880° C. A segunda fase de sinterização, de solução/precipitação, ou não se destaca (VNR1), ou tem início vestigial entre 960°C e 980° C.

A contracção total obtida na análise termodilatométrica é de 5,7% em VNR1, 4,9% em VNR2, 3,6% em VNR3 e 3,9% em VNR4, estando as maiores contracções também associadas às argilas com maior percentagem de fracção argilosa.

#### **6.4.3.3. Propriedades cerâmicas**

##### **. Plasticidade**

Os valores dos limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg, quadro 6.4.37, estão projectados na carta de plasticidade, figura 6.4.38, onde se incluem os domínios relativos à apetência para a conformação à extrusão.

*Quadro 6.4.37 - Limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg*

<i>Argilas</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>
VNR1	46,5	23,5	23,0
VNR2	59,0	23,4	35,6
VNR3	51,8	26,6	25,2
VNR4	45,0	22,6	22,4

Os resultados obtidos revelam argilas com boa apetência na conformação plástica, excepto a argila VNR2 que se afasta no sentido da elevada plasticidade.

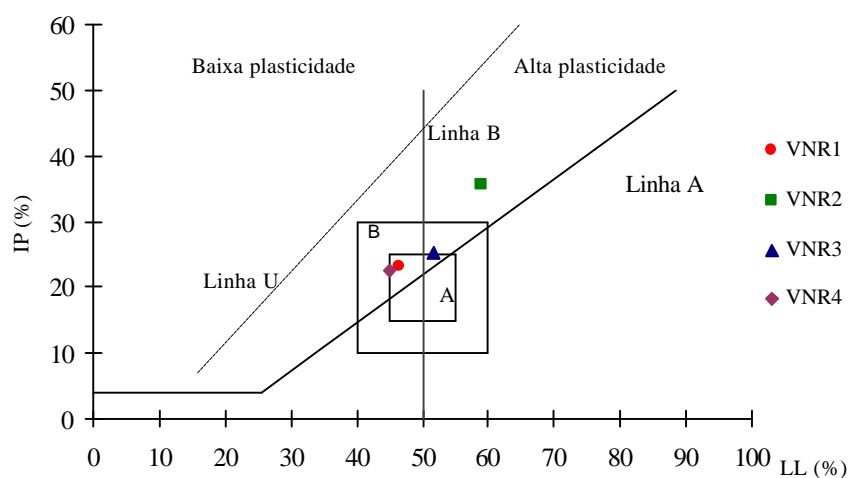


Figura 6.4.38 – Carta de plasticidade das argilas de Vila Nova da Rainha, considerando os campos propostos por Gippini (1969), A – ótima apetência para conformação por extrusão; B – boa apetência para conformação por extrusão.

### . Conformação e secagem

Os valores relativos à humidade de extrusão, retracção verde-seco, resistência mecânica à flexão e cor, constam do quadro 6.4.38 e estão projectados na figura 6.4.39. Especial referência para os valores elevados de resistência mecânica à flexão que estas argilas exibem. Verifica-se também uma relação directa entre os valores de resistência mecânica e de retracção verde-seco.

Quadro 6.4.38 – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem em condições normais das argilas de Vila Nova da Rainha.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Cor
VNR1	18,0	5,34 ± 0,17	110,55 ± 9,61	Bege
VNR2	19,6	6,90 ± 0,17	160,95 ± 12,68	Bege
VNR3	16,0	7,74 ± 0,18	220,23 ± 18,20	Bege
VNR	21,9	6,53 ± 0,07	141,25 ± 11,01	Bege

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

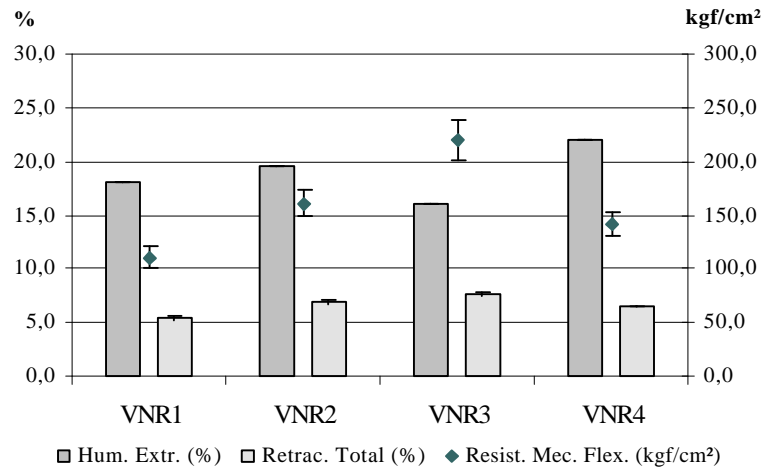


Figura 6.4.39 – Relação entre as propriedades cerâmicas médias após secagem dos corpos de prova das argilas de Vila Nova da Rainha

### . Cozedura

As propriedades cerâmicas de cada argila após cozedura, para as temperaturas indicadas, constam nos quadros 6.4.40, 6.4.41, 6.4.42 e 6.4.43.

Os valores registados para a argila VNR1, quadro 6.4.40 e figura 6.4.40, indicam, relativamente à retracção total, que evolui de 5,5% a 875° C (sendo o valor da retracção seco-cozido de aproximadamente 0,11%) até 12,3% a 1100°C (com 6,9% para a retracção seco-cozido). Na cozedura a 1175° C o valor da retracção é menor (1,3%) que a 1100° C. Os valores da resistência mecânica à flexão apresentam, para aquelas temperaturas, um comportamento semelhante, variando de 204,9 kgf/cm<sup>2</sup> a 875° C até 489,9 kgf/cm<sup>2</sup> a 1100° C, decaindo a 1175° C para 457,7 kgf/cm<sup>2</sup>. Os valores da absorção de água apresentam a mesma tendência evolutiva, de 12,6% a 875° C até 0,15% a 1100° C, registando-se a 1175° C o valor de 0,24%.

Quadro 6.4.39- Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila VNR1 a diferentes temperaturas com taxa de cozedura de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,45 ± 0,13	204,89 ± 16,82	12,56 ± 0,16	Branças *	Laranja
950° C	7,13 ± 0,14	337,05 ± 32,39	9,53 ± 0,21	-	Vermelho claro
1025° C	10,49 ± 0,08	422,70 ± 38,43	3,47 ± 0,13	-	Vermelho
1100° C	12,29 ± 0,16	489,89 ± 49,01	0,15 ± 0,04	-	Vermelho escuro
1175° C	11,00 ± 0,17	457,73 ± 36,07	0,24 ± 0,03	-	Castanho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

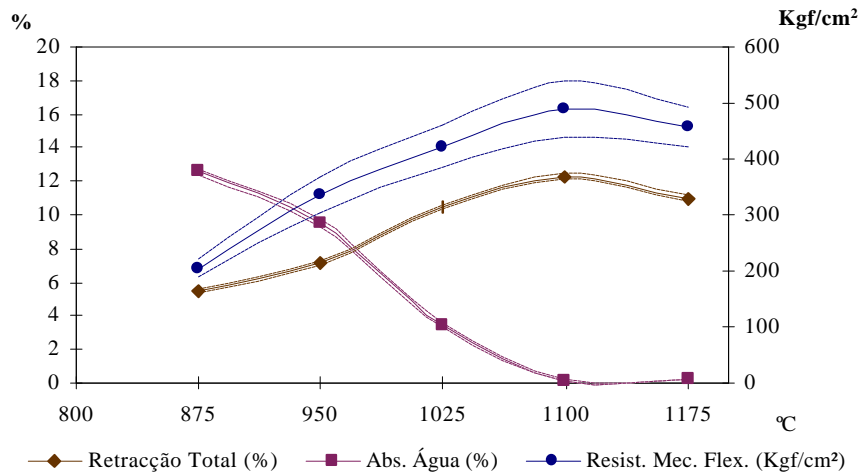


Figura 6.4.40 – Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VNR1 às temperaturas consideradas com taxa de cozedura 5°C/min., e uma hora de patamar à temperatura máxima.

Os valores das propriedades cerâmicas obtidos na argila VNR2, quadro 6.4.40 e figura 6.4.41, são semelhantes ao da argila VNR1, apresentando também indícios de sobrecozedura a 1175° C. Desta forma, os valores da retracção total variam entre 6,3% a 875° C (sendo o valor médio da retracção seco-cozido de 0,6%) e 11,9% a 1100° C (com uma retracção seco-cozido de 4,0%), para a 1175°C diminuir para 11,8% (diferencial de 0,1% relativamente aos valores a 1100°C). A resistência mecânica à flexão varia entre 191,7kgf/cm<sup>2</sup> a 875° C e 487,4 kgf/cm<sup>2</sup> a 1100°C, diminuindo para 404,6 kgf/cm<sup>2</sup> a 1175° C. A absorção de água evolui de 12,1% a 0,11%, para 875° C e 1175° C, respectivamente.

Quadro 6.4.40 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VNR2 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	6,31 ± 0,15	191,75 ± 20,32	12,07 ± 0,10	-	Laranja
950° C	8,49 ± 0,17	369,24 ± 15,18	7,70 ± 0,28	-	Vermelho claro
1025° C	11,22 ± 0,11	453,42 ± 36,87	2,91 ± 0,29	-	Vermelho
1100° C	11,91 ± 0,36	487,43 ± 47,99	0,13 ± 0,03	-	Vermelho escuro
1175° C	11,83 ± 0,20	404,60 ± 34,30	0,11 ± 0,02	-	Castanho

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

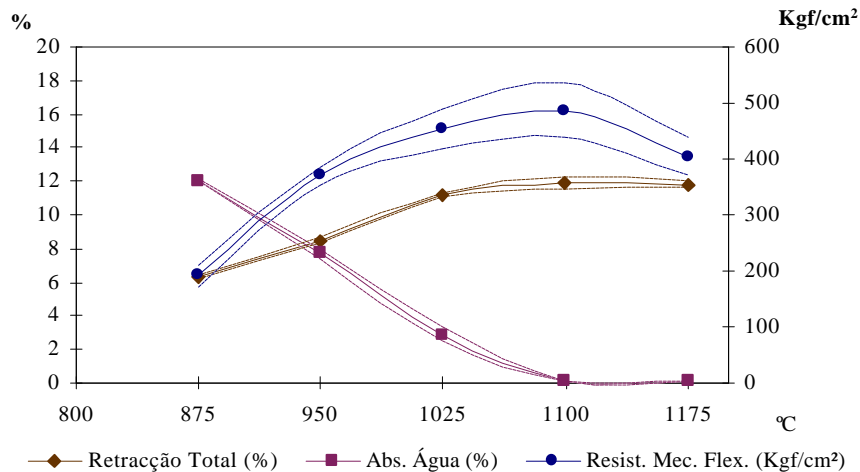


Figura 6.4.41 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão às temperaturas consideradas, da argila VNR2, após cozedura com taxa de aquecimento 5°C/min. e uma hora de manutenção à temperatura máxima.

Os valores das propriedades cerâmicas da argila VNR3, quadro 6.4.41 e figura 6.4.42, variam, no que concerne retracção total, de 7,4% a 875° C ( sendo o valor da retracção seco-cozido de 0,4%) a 12,8% a 1175° C (com uma retracção seco-cozido de 5,1%). A resistência mecânica à flexão situa-se entre 326,0 kgf/cm<sup>2</sup> e 605,4 kgf/cm<sup>2</sup>, de 875° C até 1175° C e a absorção de água entre 10,2% e 0,22%, naquela gama de temperaturas.

Na cozedura realizada com um ciclo mais lento (rampa de aquecimento de 1°C/min. e 1 hora de residência à temperatura 875° C) resultaram valores de propriedades cerâmicas intermédios aos obtidos para as temperaturas 875° C e 950° C, mas com ciclo de cozedura mais rápido (rampa de aquecimento 5° C/min. e 1 hora de manutenção á temperatura máxima).

Quadro 6.4.41- Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VNR3 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	7,39 ± 0,16	325,95 ± 28,48	10,18 ± 0,07	Branças *	Laranja
950° C	7,90 ± 0,18	342,77 ± 18,09	9,41 ± 0,28	-	Vermelho claro
1025° C	9,03 ± 0,22	344,00 ± 13,35	6,57 ± 0,42	-	Vermelho
1100° C	11,20 ± 0,23	501,66 ± 47,10	4,48 ± 0,76	-	Vermelho escuro
1175° C	12,84 ± 0,09	605,37 ± 28,50	0,22 ± 0,05	-	Castanho
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	7,46 ± 0,15	338,61 ± 30,01	9,79 ± 0,09	Branças *	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

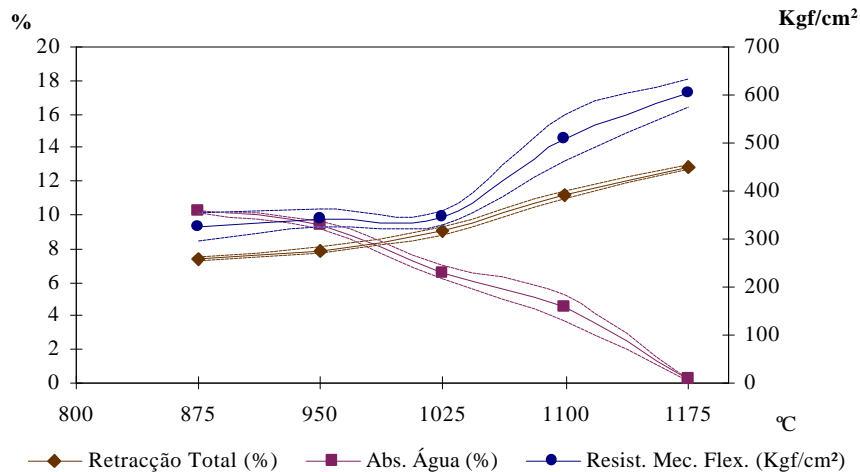


Figura 6.4.42 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VNR3 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de aquecimento 5°C/min. e uma hora de residência à temperatura máxima.

Na argila VNR4, quadro 6.4.42 e figura 6.4.43, os valores de retracção total variam entre 5,8% a 875° C (sendo a retracção seco-cozido de, aproximadamente, 0,7%) e 11,9% a 1175° C ( com uma retracção seco-cozido de 3,4%). A resistência mecânica à flexão situa-se no intervalo 177 kgf/cm<sup>2</sup> a 572 kgf/cm<sup>2</sup> e a absorção de água entre 11,5% e 0,08%. A 875° C, com ciclo de cozedura mais lento (1° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima), os valores das propriedades cerâmicas obtidos são intermédios relativamente aos verificados a 875° C e 950° C mas com um ciclo de cozedura mais rápido (5° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima). Nesta argila também se observam vestígios de eflorescências de sulfato de cálcio na temperatura de cozedura mais baixa.

Quadro 6.4.42- Propriedades cerâmicas dos provetes da argila VNR4 cozidos a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 5°C/min. e 1 hora de residência à temperatura máxima.

Temperatura	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)	Eflorescências	Cor
875° C	5,82 ± 0,10	177,04 ± 10,29	11,48 ± 0,05	Branças *	Laranja
950° C	6,94 ± 0,26	325,86 ± 15,48	10,26 ± 0,13	-	Vermelho claro
1025° C	8,22 ± 0,17	355,86 ± 12,85	7,06 ± 0,48	-	Vermelho
1100° C	11,77 ± 0,24	530,50 ± 41,06	1,41 ± 0,29	-	Vermelho escuro
1175° C	11,89 ± 0,11	572,45 ± 40,15	0,08 ± 0,02	-	Castanho
875° C (ciclo 1°C/min 1h temp. max)	5,98 ± 0,11	241,50 ± 10,56	11,11 ± 0,11	Branças *	Laranja

\* vestigial; \*\*\*\* abundante

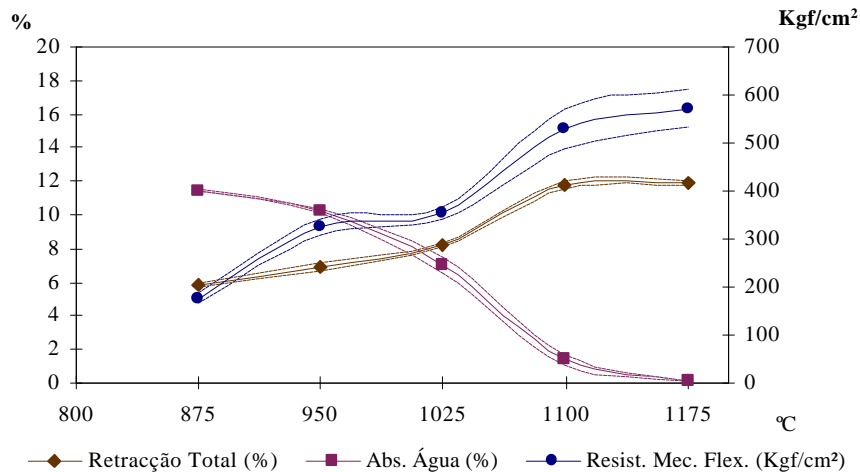


Figura 6.4.43 - Diagrama das médias das propriedades cerâmicas e respectivos desvios padrão da argila VNR4 às temperaturas consideradas, após cozedura com taxa de 5°C/min. e uma hora de residência à temperatura máxima.

#### 6.4.3.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

As propriedades cerâmicas das argilas de Vila Nova da Rainha após secagem e reabsorção de água constam do quadro 6.4.43. Verifica-se uma expansão de 0,20% a 0,39% e o peso resultante da absorção de água varia entre 6,90% e 7,20%. A resistência mecânica à flexão situa-se entre 12,32 kgf/cm<sup>2</sup> e 26,60 kgf/cm<sup>2</sup>, o que representa perda de resistência, em relação aos valores em seco, de 83,4% a 92,3%.

De realçar o facto de as propriedades das argilas VNR1 e VNR2 serem semelhantes, o mesmo acontecendo para as argilas VNR3 e VNR4.

O valor das propriedades cerâmicas destas argilas, registados nos provetos cozidos depois de sofrerem reabsorção de água após secagem, constam dos quadros 6.4.44, 6.4.45, 6.4.46 e 6.4.47.

Quadro 6.4.43 - Propriedades cerâmicas médios e respectivos desvios padrão dos provetos secos e após reabsorção de água das argilas de Vila Nova da Rainha

REABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS SECAGEM (99% DE H.R).			
Argilas	Expansão (%) (seco-reabsorção)	Variação de Peso (%) (seco – reabsorção)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
VNR1	0,20 ± 0,058	7,20 ± 0,36	16,35 ± 6,11
VNR2	0,32 ± 0,039	7,49 ± 0,16	12,32 ± 1,47
VNR3	0,38 ± 0,053	6,90 ± 0,14	26,60 ± 2,73
VNR4	0,39 ± 0,032	6,93 ± 0,31	23,54 ± 3,67

A argila VNR1, quadro 6.4.44, e a argila VNR2, quadro 6.4.45, têm comportamento semelhante, verificando-se que os valores de retracção são inferiores aos valores obtidos nos corpos de prova sem reabsorção de água após da secagem. No que diz respeito à resistência mecânica, também apresentam valores mais baixos e a absorção

de água é mais elevada. Salienta-se que os valores de resistência mecânica registados em VNR1 são, a 950° C, inferiores em 74,6% e a 1100° C a 56,5% e em VNR2 88,0% a 950° C e 59,2% a 1100°C.

*Quadro 6.4.44 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila VNR1, após reabsorção de água depois de secos (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,89 ± 0,26	85,59 ± 11,53	12,06 ± 0,11	-
1025° C	7,36 ± 0,17	138,90 ± 69,77	6,76 ± 0,18	-
1100° C	11,01 ± 0,12	213,50 ± 74,72	0,50 ± 0,08	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

*Quadro 6.4.45 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila VNR2, após reabsorção de água depois de secos (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,34 ± 0,19	81,34 ± 9,83	10,03 ± 0,11	-
1025° C	8,26 ± 1,06	109,81 ± 24,01	3,79 ± 0,24	-
1100° C	10,78 ± 0,25	198,87 ± 19,37	0,67 ± 0,15	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

*Quadro 6.4.46 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila VNR3, após reabsorção de água depois de secos (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,48 ± 0,14	109,07 ± 14,94	12,63 ± 0,18	-
1025° C	8,87 ± 0,09	295,80 ± 65,57	7,04 ± 0,33	-
1100° C	11,27 ± 0,13	133,21 ± 17,44	1,34 ± 0,60	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

*Quadro 6.4.47 - Propriedades cerâmicas dos provetes cozidos da argila VNR4, após reabsorção de água depois de secos (com taxa de 5°C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima).*

<i>Temperatura</i>	<i>Retracção Total (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de Água (%)</i>	<i>Eflorescências</i>
950° C	6,30 ± 0,20	279,23 ± 24,98	10,52 ± 0,54	-
1025° C	8,12 ± 0,13	311,29 ± 43,84	6,73 ± 0,29	-
1100° C	11,01 ± 0,046	136,13 ± 14,85	0,60 ± 0,12	-

*\* vestigial; \*\*\*\* abundante*

A argila VNR3, quadro 6.4.46 e a VNR4, quadro 6.4.47, são também semelhantes entre si, apresentando valores para as propriedades cerâmicas, após a reabsorção de água,



igualmente inferiores, sendo a resistência mecânica a 1100° C mais baixa relativamente à registada a 1025° C. A variação dos valores da resistência mecânica à flexão são, em VNR3 de 68,2% a 950° C e de 14,0% a 1025° C, onde o valor é mais elevado, e de 14,3% em VNR4 a 950° C e 12,5% a 1025° C.

#### ***6.4.3.5. Síntese das características e das propriedades cerâmicas das argilas de Vila Nova da Rainha***

O barreiro de Vila Nova da Rainha era, à data da visita, explorado em patamares distintos em duas frentes verticais. A espessura da cobertura, superior na frente norte, não é actualmente significativa, possuindo cerca de 1 a 2 m, enquanto que na frente este já não existe, presentemente, qualquer depósito sobrejacente, por do mesmo terem sido extraídos materiais utilizados em obras de construção.

Relativamente à granularidade, observam-se dois níveis com características texturais distintas: um nível superior de granularidade mais fina, com percentual de fracção argilosa superior a 67%, e D50 <0,7 µm, constituído pelas argilas VNR1, VNR2 e VNR3, e um nível inferior VNR4 em que a fracção argilosa atinge cerca de 48% da amostra total, com D50 igual a 2,3 µm. A separar estes níveis ocorre uma camada de areia intercalar, com 89,5% de fracção arenosa e uma componente argilosa reduzida (3,2%).

A composição química das argilas é similar, exibindo teores de SiO<sub>2</sub> superiores nas argilas mais grosseiras e concentrações mais elevadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas mais finas. O teor de K<sub>2</sub>O aumenta nas argilas da base do barreiro. O teor de flúor varia entre 0,030% e 0,040% e o pH é essencialmente básico.

A composição mineral destas argilas é constituída por filossilicatos e quartzo e, acessoriamente, por feldspatos e goethite, constatando-se a ocorrência vestigial de dolomite, opala c/ct e anatase. Na fracção argilosa domina ilite e caulinite com quantidades subordinadas de esmectite, cuja percentagem aumenta para a base.

Os valores da superfície específica aparente, determinada pelo método do azul de metileno, variam entre 205 e 211m<sup>2</sup>/g.

No comportamento cerâmico a curva de secagem apresenta, para o ponto crítico, valores situados entre 11,5% e 13,0%, correspondendo à argila com valor de ponto crítico mais elevado também maior retracção após o ponto crítico. As transformações observadas na cozedura indicam perdas de massa de 2,5% a 4,1% (entre 50° C e 220° C) atribuída à água adsorvida e “zeolítica”, de 0,2% a 0,7% atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro e de 3,2% a 4,8% atribuída à desidroxilação dos minerais argilosos. As reacções seguintes processam-se de forma vestigial, nomeadamente a relativa à

decomposição da dolomite, à formação da fase cristalina intermédia do tipo espinela e à formação da fase cristalina mulite. Nas temperaturas ensaiadas superiores a 1025°C constata-se, por DRX, o desaparecimento da moscovite e dos feldspatos e a formação da fase cristalina  $\gamma$ -alumina.

As propriedades cerâmicas revelam uma plasticidade elevada, com boa aptidão para a conformação extrudida, variando os valores da humidade de extrusão entre 16% e 21%. Após secagem, os valores que os corpos de prova apresentaram para a retracção linear situaram-se entre 5,3% e 7,7%, e para a resistência mecânica à flexão entre 100,6 kgf/cm<sup>2</sup> e 220,2 kgf/cm<sup>2</sup>. Após cozedura, os valores da retracção linear evoluem de 5,4% a 7,4% (a 875° C) e de 11,0% a 12,8% (a 1175° C). A resistência mecânica à flexão evolui de 177,0 kgf/cm<sup>2</sup> a 204,8 kgf/cm<sup>2</sup> a 875° C, até 487,4 kgf/cm<sup>2</sup> a 489,9 kgf/cm<sup>2</sup> a 1100° C nas argilas VNR1 e VNR2 (sendo os valores destas argilas a 1175° C mais baixos). Nas argilas VNR3 e VNR4 a resistência mecânica situa-se entre 572,5 kgf/cm<sup>2</sup> a 605,4 kgf/cm<sup>2</sup> a 1175° C, e a absorção de água diminui de 12,6% a 10,2%, a 875° C, até 0,02% a 0,22%, a 1175°C (sendo os maiores valores, genericamente, relativos às argilas da base). De salientar os indícios de sobrecozedura verificados nas argilas do topo, à temperatura mais elevada ensaiada, e a ocorrência de eflorescências, apesar de vestigiais, na temperatura mais baixa de cozedura.

Os valores obtidos da cozedura dos corpos de prova destas argilas indicam que a qualidade destas argilas é boa para aplicação nos segmentos de produção de cerâmicos de maior valor acrescentado pois observa-se a reunião de valores elevados de resistência mecânica à flexão com a baixa absorção de água (início da gresificação) constatada a partir de 1025°C.

As propriedades cerâmicas após reabsorção depois da secagem revelam, para variações de peso entre 6,9% e 7,5% e expansões entre 0,20% e 0,39%, quebras na resistência mecânica entre 83,4% e 92,3% relativamente aos valores obtidos em seco sem posterior reabsorção de água. As características em cozido, dos corpos de prova com reabsorção de água após secagem, revelam igualmente perdas significativas em todas as suas propriedades, e a ocorrência de indícios de sobrecozedura verifica-se a temperaturas inferiores às registadas nos provetes sem reabsorção de água após secagem, nas argilas VNR1 e VNR2.

<b>7. VARIABILIDADE DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS .....</b>	<b>305</b>
7.1. “ARGILAS DE AVEIRO” .....	305
7.1.1. <i>Características texturais, químicas e mineralógicas</i> .....	305
7.1.2. <i>Transformações cerâmicas</i> .....	310
7.1.3. <i>Propriedades cerâmicas</i> .....	312
7.1.4. <i>Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem</i> .....	316
7.1.5. <i>Apetência comparada das argilas para a expansão por humidade</i> .....	316
7.1.6. <i>Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”</i> .....	318
7.1.7. <i>Relação entre a génese e a variabilidade das “Argilas de Aveiro”</i> .....	326
7.2. “ARGILAS DE TOMAR” .....	327
7.2.1. <i>Características texturais, químicas e mineralógicas</i> .....	327
7.2.2. <i>Transformações cerâmicas</i> .....	333
7.2.3. <i>Propriedades cerâmicas</i> .....	334
7.2.4. <i>Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem</i> .....	341
7.2.5. <i>Apetência à expansão por humidade das argilas da unidade “Argilas de Tomar”</i> .....	341
7.2.6. <i>Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”</i> .....	342
7.2.7. <i>Relação entre a génese e a variabilidade das “Argilas de Tomar”</i> .....	343

## 7. Variabilidade das propriedades das argilas

Constitui o objectivo deste capítulo perspectivar a relação e variação espacial da composição e comportamento cerâmico das argilas estudadas em cada uma das unidades litoestratigráficas consideradas, realçando a sua semelhança ou dissemelhança.

Para o efeito efectuou-se o tratamento e projecção conjunta dos dados respeitantes a cada argila e à média das argilas de cada barreiro, fazendo uso de projecções binárias e ternárias simples.

### 7.1. “Argilas de Aveiro”

A variação das propriedades composicionais e cerâmicas das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” é analisada seguidamente, tendo em consideração a necessidade do conhecimento da sua variabilidade na área estudada, em virtude das semelhanças e dissemelhanças registadas em cada barreiro já ter sido comentada anteriormente.

#### 7.1.1. Características texturais, químicas e mineralógicas

A variabilidade dos parâmetros granulométricos do conjunto das “Argilas de Aveiro” insere-se no fuso representado na figura 7.1. e referem-se no quadro 7.1.

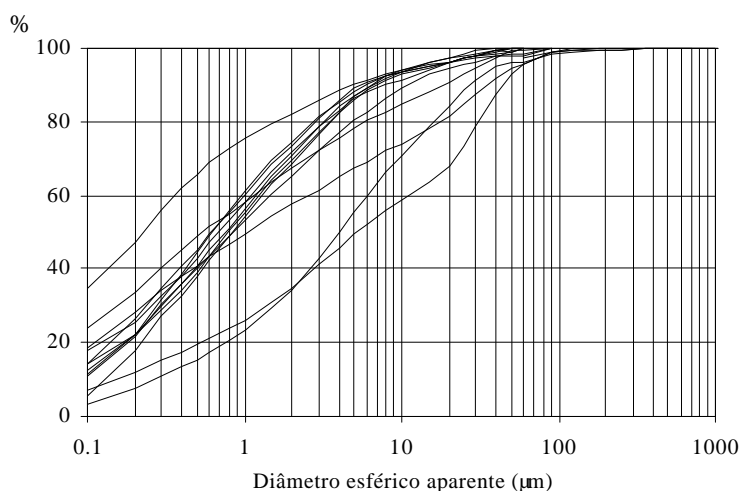


Figura 7.1- Fuso granulométrico das argilas dos barreiros situados na unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”.

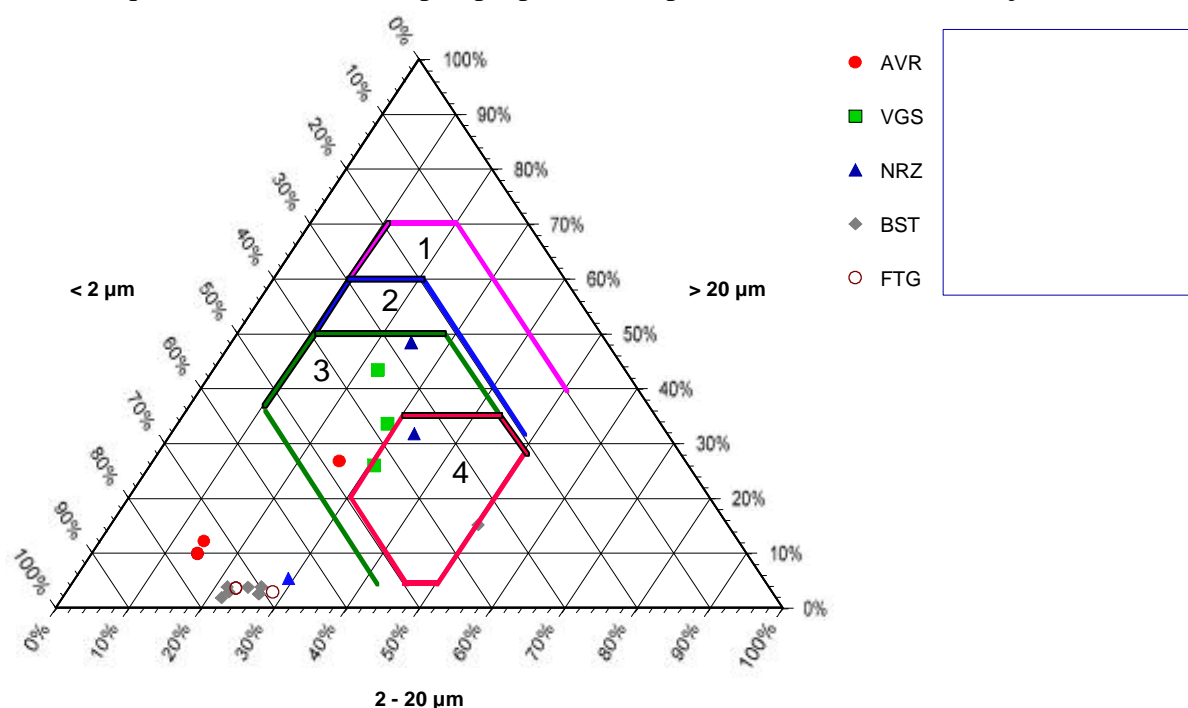
Em termos espaciais verifica-se que, figura 7.1, a maioria das argilas têm uma distribuição de grão relativamente semelhante. Afastam-se do conjunto duas argilas de granularidade mais grosseira pertencentes ao barreiro de Nariz (NRZ5 e NRZ3) e uma com granularidade fina incluída no barreiro de Vagos (VGS3). Salienta-se que as argilas do barreiro de Nariz, quer pela sua posição geográfica proximal de zonas de alimentação

da bacia quer pela proximidade do tecto do “Grés de Verba”, apresentam as amostras mais grosseiras.

**Quadro 7.1 - Parâmetros granulométricos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”**

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
AVR	65,7 ± 15,8	-	-	30,8 ± 13,6	3,5 ± 3,0	1,0 ± 1,1
VGS	68,9 ± 12,5	20,7 ± 5,6	10,4 ± 7,4	28,6 ± 11,6	2,6 ± 1,9	0,6 ± 0,5
NRZ	40,4 ± 17,0	34,4 ± 11,2	25,4 ± 19,1	53,1 ± 13,5	6,5 ± 7,0	7,3 ± 8,0
BST	72,5 ± 2,3	23,5 ± 2,6	3,8 ± 0,5	27,1 ± 2,3	0,2 ± 0,8	0,7 ± 0,07
FTG	71,0 ± 3,3	25,6 ± 3,8	3,4 ± 0,5	28,9 ± 3,2	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,2

Através da projecção destes valores no diagrama ternário de Winkler, figura 7.2, ressalta um conjunto predominante de argilas com características texturais mais finas que caiem fora dos campos de aptência cerâmica, sendo a sua utilização possível como componentes plásticas de lotes. As restantes argilas, de granularidade mais grosseira, afastam-se deste conjunto e não parecem associar-se entre si, apresentando uma aptência cerâmica que varia entre os campos propostos de aplicabilidade em telha e tijoleira.



**Figura 7.2 – Projecção das características texturais da totalidade das argilas estudadas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” e respectiva aptência em termos de aplicabilidade. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira**

### . Composição química

A composição química média e desvio padrão das argilas dos diversos barreiros são apresentados no quadro 7.2.

Relativamente ao teor de sílica a distribuição está de acordo com a distribuição granulométrica, em que as argilas mais grosseiras (com maior conteúdo em materiais quartzosos) são as que contêm teores mais elevados de  $\text{SiO}_2$  e, também, os maiores desvios padrão, nomeadamente nos teores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . Nas argilas com maior percentagem em fracção  $< 2 \mu\text{m}$  os valores médios dos restantes elementos maiores são mais elevados e os respectivos desvios padrão têm menor dispersão. O vanádio parece associar-se às argilas mais grosseiras.

Quadro 7.2 - Composição química, determinada por FRX, dos elementos maiores das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MnO}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	PR (%)
AVR	58,3 ± 1,8	19,1 ± 1,9	5,8 ± 1,5	2,7 ± 0,4	0,7 ± 0,04	1,1 ± 0,8	0,08 ± 0,05	0,4 ± 0,2	4,8 ± 0,4	-	6,3 ± 0,7
VGS	59,0 ± 7,9	17,9 ± 3,0	6,1 ± 1,8	2,3 ± 0,5	0,7 ± 0,07	0,6 ± 0,3	0,02 ± 0,01	0,4 ± 0,02	8,0 ± 1,6	-	5,2 ± 1,2
NRZ	67,7 ± 7,7	15,6 ± 3,1	3,7 ± 2,0	2,2 ± 0,7	0,7 ± 0,13	0,8 ± 0,2	0,02 ± 0,01	0,4 ± 0,24	3,9 ± 0,2	-	4,6 ± 1,5
BST	54,9 ± 2,0	20,3 ± 0,4	6,8 ± 1,1	2,6 ± 0,5	0,7 ± 0,04	0,9 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,5 ± 0,1	6,4 ± 0,5	-	6,3 ± 0,3
FTG	55,2 ± 0,9	20,5 ± 0,6	7,6 ± 0,6	2,8 ± 0,1	0,9 ± 0,05	0,9 ± 0,3	0,04 ± 0,01	0,3 ± 0,06	3,5 ± 0,1	0,1 ± 0,03	6,3 ± 0,1

Quadro 7.2.1 - Composição química obtida por FRX no que respeita aos elementos menores, crómio e vanádio, das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

Argilas	Cr ppm	V ppm
AVR	68,3 ± 12,6	51,7 ± 22,5
VGS	75,7 ± 9,9	50,0 ± 2,6
NRZ	89,3 ± 43,1	75,5 ± 11,2
BST	85,0 ± 6,7	56,8 ± 3,9
FTG	-	-

A projecção percentual dos óxidos alcalinos, alcalino-terrosos e óxidos de ferro destas argilas no diagrama ternário da figura 7.3 evidencia alguma dispersão das argilas da unidade “Argilas de Aveiro”. Os teores relativos dos óxidos alcalinos variam maioritariamente entre 45% e 72%, a argila NRZ5 apresenta um teor relativo nestes óxidos de 80%. Os teores relativos dos óxidos alcalino-terrosos variam entre 15% e 45% e o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre os 28% e 52% excepto a argila NRZ5 que tem 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A argilas mais finas e plásticas exibem os teores mais elevados em óxidos alcalinos e em óxidos de ferro, que proporcionam um maior efeito fundente justificando as deformações piropásticas que podem ser observadas nos corpos de prova cozidos a temperaturas relativamente baixas.

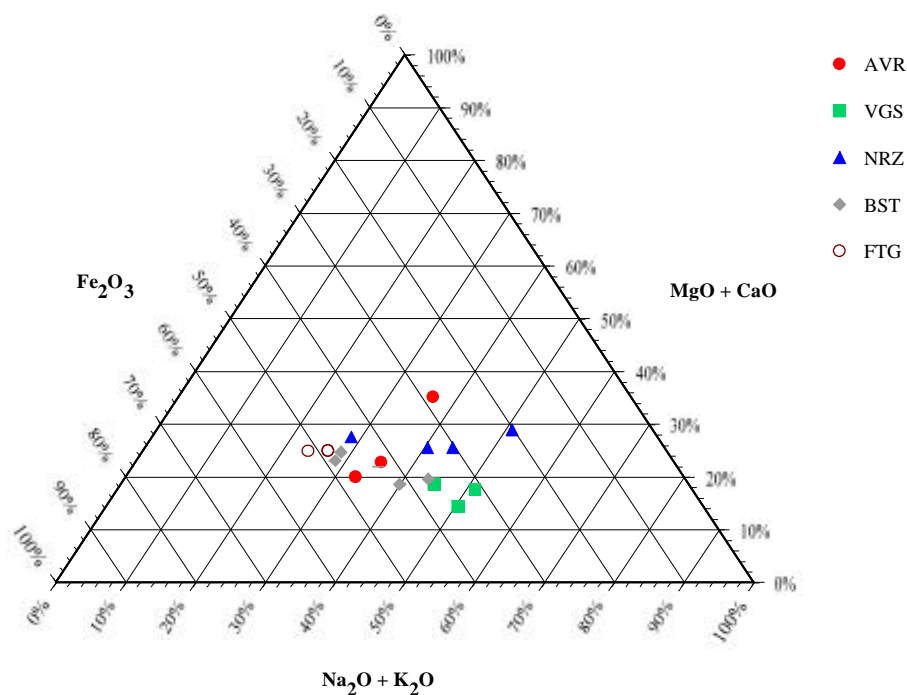


Figura 7.3 – Diagrama ternário com as razões dos teores dos óxidos dos elementos alcalinos, alcalinoterrosos e óxidos de ferros ( $Fe_2O_3/K_2O + Na_2O/MgO+CaO$ ) das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”,

O pH desta argilas é básico, por vezes com valores situados entre 8,3 e 9,4.

O conteúdo de flúor das argilas da unidade “Argilas de Aveiro” é expresso no quadro 7.3. Os teores mais elevados verificam-se nas argilas provenientes do barreiro de Fonte de Grou e Bustos e os menores nas argilas do barreiro de Nariz que, em associação à granularidade mais grosseira observada nestas argilas, diluem as fracções mais finas onde se concentram os minerais argilosos mais ricos em flúor.

Quadro 7. 3 – Teores de F<sup>-</sup> contido nas argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

“Argilas de Aveiro”	%F
VGS	0,112 ± 0,040
NRZ	0,082 ± 0,041
BST	0,114 ± 0,008
FTG	0,162 ± 0,010

Os teores de flúor encontrados para matérias primas que entram frequentemente em lotes com as “Argilas de Aveiro”, tal como as areias de Sosa (Vieira, 1998) e as argilas de Aguada, são da ordem de 0,019% e 0,06%, respectivamente.

Estes materiais são normalmente constituintes de lotes com as matérias primas provenientes de Vagos e de Bustos, actuando como “branduras”. As proporções, ponderais ou volumétricas mais usuais contemplam 20 a 40% de argilas de Bustos ou Vagos e 60 a 80% de “branduras”, areias de Sosa ou argilas de Aguada (argilas silto-

argilosas magras). Os teores mais baixos de flúor que as matérias primas possuem actuam como diluidores do respectivo teor nos lotes.

Relativamente aos teores de sais solúveis não se detectaram, em qualquer das argilas estudadas, valores relevantes, podendo o método de extracção química utilizado no ensaio laboratorial não se revelar eficaz na mobilização dos iões sulfato, cálcio e sódio. No entanto, nos corpos de prova cozidos, principalmente às temperaturas mais baixas, ocorre a manifestação de eflorescências brancas de gesso/anidrite com amplitude significativa e vestigiais de sais de sulfato com cálcio e sódio (syngenite(?)).

### .Composição mineral

A composição mineral destas argilas é constituída, essencialmente, por quartzo e minerais argilosos, ocorrendo como minerais secundários feldspato potássico, plagioclase e, por vezes, dolomite e calcite. Vestigialmente regista-se a ocorrência de opala c/ct, siderite, anatase, gesso/anidrite e outros sulfatos.

Quadro 7. 4 - Composição mineralógica semiquantitativa (média e desvio padrão) da fracção <2 mm das “Argilas de Aveiro”

Argilas	Caulinite (%)	Illite (%)	Esmectite (%)	Outros (%)
AVR	14,3 ± 3,1	80,3 ± 2,5	5,7* ± 0,6	* mais interestratificados 10-14 Å
VGS	6,0 ± 1,7	76,3 ± 7,5	17,7* ± 6,8	* mais interestratificados 10-14 Å
NRZ	13,2 ± 1,7	65,5 ± 14,5	21,5* ± 13,7	* mais interestratificados 10-14 Å
BST	14,8 ± 5,9	17,4 ± 7,2	68,2* ± 13,0	* mais interestratificados 10-14 Å
FTG	7,9 ± 0,2	13,9 ± 1,1	78,0* ± 1,1	* mais interestratificados 10-14 Å

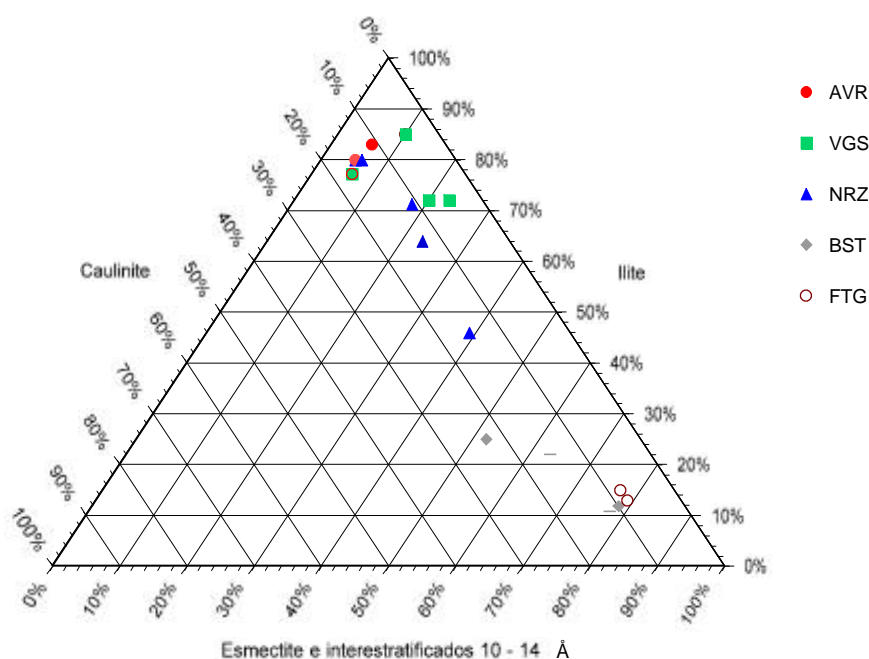


Figura 7.4 – Diagrama ternário da composição mineral da fracção < 2 mm das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”.



Os minerais argilosos mais representados variam entre um pólo essencialmente ilítico a Norte, Nordeste e Noroeste da área estudada, tornando-se fundamentalmente esmectíticas (e ricas em interstratificados do tipo 10 – 14 Å) a Sul, conforme se apresenta no quadro 7.4 e se projecta na figura 7.4. A cristalinidade tanto da ilite como da esmectite destas argilas é genericamente baixa.

A concordância entre a textura e a composição mineral é também evidenciada pelos valores de superfície específica aparente obtidos pelo método de adsorção de azul de metileno, quadro 7.5.

*Quadro 7.5 – Valores da superfície específica aparente, determinada pelo método de adsorção do Azul de Metileno (média e desvio padrão), nas argilas da unidade “Argilas de Aveiro”.*

<i>Argilas</i>	<i>ASA(m<sup>2</sup>/g)*</i>
AVR	281,7 ± 16,4
VGS	262,4 ± 17,8
NRZ	285,7 ± 48,8
BST	517,5 ± 44,4
FTG	493,4 ± 25,7

*\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å*

Verifica-se, assim, que os valores mais baixos são obtidos nas argilas dos barreiros localizados a Norte, observando-se o maior desvio padrão nas argilas de Nariz. As argilas com valores superiores de ASA situam-se na zona sul da área estudada.

### **7.1.2. Transformações cerâmicas**

O comportamento das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” é bastante diferenciado durante a fase de secagem. Os valores médios dos pontos críticos diminuem de Norte para Sul, com um conseqüente aumento da dificuldade de secagem. Este facto corrobora, igualmente, as suas características texturais (incremento da fracção < 2 µm) e mineralógicas (maior predominância em esmectites e interstratificados do tipo 10-14 Å), reflectindo-se, como anteriormente foi referido, no aumento da superfície específica aparente, justificando a apetência de adsorção de maior quantidade de água, na superfície das partículas como nos espaços entre camadas estruturais dos minerais argilosos expansivos.

A diminuição do valor do ponto crítico das curvas de secagem é acompanhada pelo aumento da curvatura do segmento inicial das curvas, como se expressa nas figuras 6.2.37 e 6.3.50, traduzindo a menor individualização das fases de secagem, ou seja os limites que caracterizam a libertação da água livre dos poros maiores, a libertação da água dos poros menores onde se exerce força capilar e, finalmente, da evaporação de parte da água adsorvida.

Quadro 7.6 - Valores médios e desvios padrão dos parâmetros das curvas de secagem das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”.

Argilas	Ponto Crítico (%)	Retracção (%)
VGS	13,45 ± 0,37	0,53 ± 0,19
NRZ	-	-
BST	11,14 ± 1,11	0,56 ± 0,15
FTG	12,12 ± 0,04	0,63 ± 0,09

A sequência das transformações térmicas é caracterizada por uma fase de remoção da água que se mantém após a secagem dos corpos de prova (secos a 110° C), relacionada com a água adsorvida nas partículas com elevada superfície específica que caracterizam estas argilas e com a água “zeolítica” associada à capacidade de retenção destas moléculas nos espaços entre camadas estruturais dos minerais argilosos, sobretudo das que possuem propriedades expansivas. Esta reacção de carácter endotérmico pode ocorrer até cerca dos 200° C, dependendo do teor em esmectite e de interestratificados expansivos do tipo 10 – 14 Å.

As reacções seguintes são atribuídas à desidroxilação dos hidróxidos de ferro, com perdas de massa reduzidas (-0,2%) a vestigiais.

A desidroxilação dos minerais argilosos acontece no intervalo de temperatura 440° C a 590° C. A desidroxilação manifesta-se por uma reacção endotérmica e as perdas de massa variam entre 1,8% e 5,0%, com perdas de massa superiores, nas argilas com maior percentagem de fracção argilosa.

Os termogramas e os difractogramas a temperaturas superiores evidenciam o incremento em hematite, a redução e/ou extinção da moscovite (quando presente) e dos feldspatos e a ocorrência de novas fases, cuja nucleação é exotérmica. A fase intermédia de tipo espinela, embora vestigial, observa-se tanto nos termogramas diferenciais (entre 900° e 925° C) como nos difractogramas dos corpos cozidos a 950°C. A fase da mulite, cuja nucleação se observa nas curvas termodiferenciais, é identificada nos difractogramas a partir de 1025° C. A temperaturas superiores (1175° C) observa-se a fase cristalina atribuída a  $\gamma$ -alumina.

Os termodilatogramas evidenciam a existência de quartzo a 573° C, quando da transformação alotrópica quartzo- $\alpha$ /quartzo- $\beta$  no aquecimento (dilatação) como no arrefecimento (contração) com a inversão contrária, tanto mais significativa quanto maior é o conteúdo neste mineral.

O início da sinterização também é bem marcado por uma contração inicial, relacionado com o rearranjo das partículas que, nas argilas de Vagos, se processa a temperatura relativamente baixa (810° a 860° C). Nestes casos, a segunda fase de sinterização de solução precipitação, em presença da fase líquida, também ocorre a

temperatura relativamente baixa (870° C). Este facto está associado aos teores médios de óxidos alcalinos mais elevados nestas argilas e também à granularidade fina característica destas argilas.

Nas argilas de Bustos e de Fonte de Grou não se efectuaram dilatometrias por se verificarem reacções pirolásticas, com aumento significativo de volume e quebras a baixa temperatura (875° C), não sendo possível, em condições de segurança para o equipamento, o registo termodilatométrico destes materiais. No entanto, o efeito final é indicado na retracção total dos corpos de prova sujeitos a ensaios cerâmicos às temperaturas de cozedura consideradas.

### **7.1.3. Propriedades cerâmicas**

As propriedades cerâmicas destas argilas, por serem dependentes da textura e também da composição mineral apresentam variações nos diferentes barreiros mais ou menos acentuadas.

No que concerne às propriedades plásticas das argilas da unidade “Argilas de Aveiro” utilizadas na indústria cerâmica, encontram-se expressas no quadro 7.7, através dos valores médios dos limites de consistência e dos índice de plasticidade, e na projecção da figura 7.5.

As argilas mais plásticas e que apresentam menor variabilidade são as situadas nos barreiros mais a Sul, enquanto que as argilas de maior variabilidade e com menor plasticidade são as provenientes dos barreiros de Nariz e Aveiro. Salienta-se que o aumento da plasticidade é acompanhado pela tendência de maior incorporação de matéria orgânica coloidal.

*Quadro 7.7 – Médias e desvios padrão dos limites de consistência e do índice de plasticidade de Atterberg das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”.*

<i>Argilas</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>
AVR	51,3 ± 11,7	30,8 ± 9,5	20,4 ± 6,5
VGS	49,3 ± 13,9	27,6 ± 7,0	22,6 ± 7,2
NRZ	42,8 ± 9,3	25,6 ± 4,5	17,2 ± 5,0
BST	61,0 ± 6,3	35,6 ± 4,0	24,6 ± 4,0
FTG	63,7 ± 2,5	37,5 ± 0,3	26,2 ± 2,3

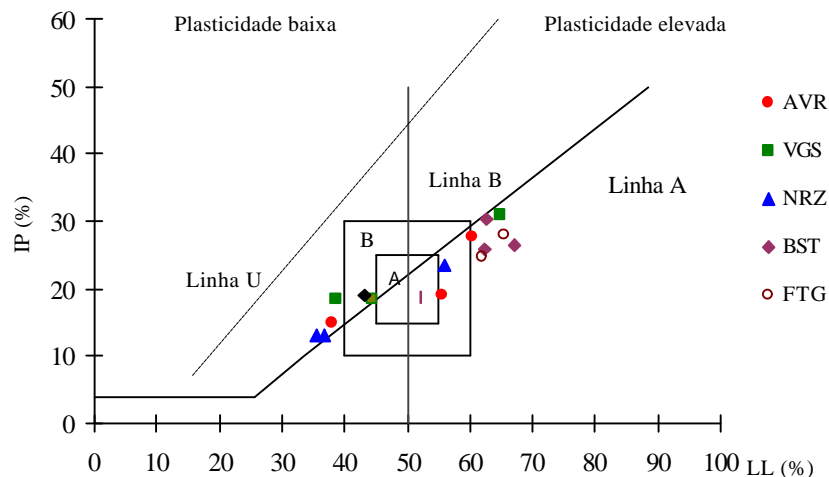


Figura 7.5 – Carta de plasticidade das “Argilas de Aveiro” com os domínios de Gippini, 1969. A - apetência elevada à conformação plástica; B - apetência ntermédia à conformação plástica.

### . Conformação e secagem

As características de conformação e propriedades cerâmicas dos corpos de prova destas argilas, em seco, apresentam os valores médios e desvios padrão constantes no quadro 7.8 e representados na figura 7.6. Como já foi referido, as propriedades cerâmicas das argilas com referências AVR não foram objecto de estudo.

Quadro 7.8 - Propriedades cerâmicas médias e desvios padrão de conformação das “Argilas de Aveiro” e após secagem, a 110 °C, em condições normais

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
VGS	24,1 ± 2,3	7,5 ± 0,9	108,1 ± 16,4
NRZ	21,2 ± 2,6	7,5 ± 1,1	110,0 ± 27,6
BST	27,8 ± 1,2	9,2 ± 0,9	148,1 ± 12,3
FTG	26,0 ± 0,1	8,2 ± 0,2	145,5 ± 1,8

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

Verifica-se que os valores são diferenciados, quer no que respeita às médias dos valores médios dos parâmetros considerados quer no que respeita aos respectivos desvios padrão. Esta diferenciação salienta a tendência espacial relativamente ao posicionamento geográfico dos barreiros, aliás já registada na variação das suas características texturais e minerais. Assim, os valores da humidade de extrusão são mais baixos e de maior variabilidade nas argilas de Nariz, aumentando o valor desta propriedade para as argilas de Bustos e Fonte de Grou, com diminuição da respectiva dispersão. Os valores da retracção apresentam uma tendência de variabilidade similar, assim como a resistência mecânica à flexão.

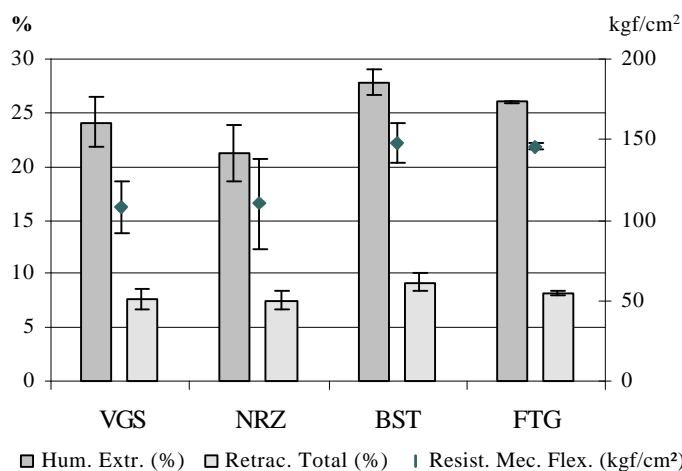


Figura 7.6 – Relação entre as propriedades cerâmicas médias e desvios padrão das “Argilas de Aveiro”, na conformação e após secagem, a 110 °C, em condições normais

O comportamento dos corpos de prova, quando sujeitos a cozedura, também apresentam diferenciação em termos espaciais. Verifica-se que, no barreiro de Nariz, os corpos de prova das argilas de referência NRZ5, NRZ3 e NRZ1 resistem à cozedura nas cinco temperaturas consideradas (com rampas de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima), exibindo uma melhoria das propriedades cerâmicas com o aumento de temperatura. Em NRZ1 atinge-se a gresificação à temperatura mais elevada ensaiada, enquanto que os provetes NRZ4 só resistiram à cozedura nas temperaturas baixas e com rampas de aquecimento lentas, apresentando, no entanto, propriedades cerâmicas aceitáveis a 875° C.

Nas argilas de Vagos os índices de resistência mecânica são relativamente elevados para as temperaturas mais baixas, apresentando VGS3 e VGS1 sobrecozedura a partir de 950° C e 1025° C, respectivamente. Os provetes VGS2 revelam uma melhoria de propriedades até à temperatura mais elevada (1175° C). A retracção linear exhibe um comportamento semelhante, diminuindo quando se verifica sobrecozedura, enquanto que os valores de absorção de água mostram um comportamento inverso, aumentando nos corpos de prova sobrecozidos.

Quadro 7.9 - Propriedades cerâmicas médias e desvios padrão das médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”, em cozedura a 800° C com rampa de aquecimento de 1° C/min. e 1 hora de patamar a esta temperatura.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm²)	Absorção de Água (%)
NRZ4	7,98	109,4	13,9
BST	10,2 ± 1,3	144,7 ± 24,3	10,9 ± 2,3
FTG	8,3 ± 0,4	192,6 ± 49,8	11,0 ± 2,5

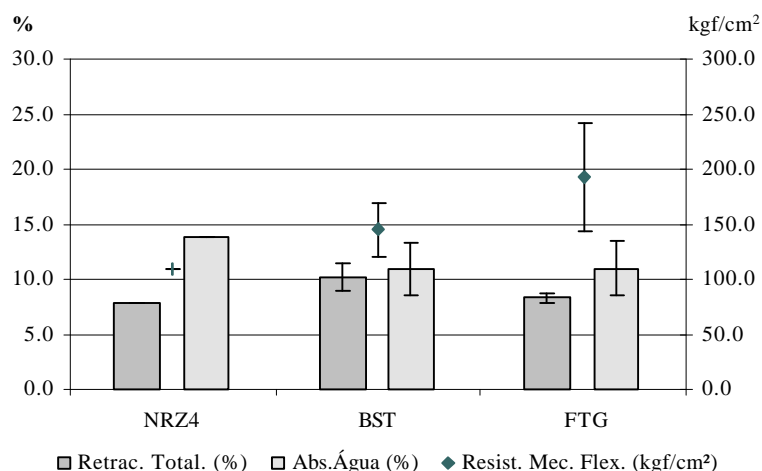


Figura 7. 7 - Relação entre as propriedades cerâmicas médias e desvios padrão das médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiror”, resultantes da cozedura a 800° C com rampa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de patamar a essa temperatura

Os corpos de prova das argilas de Bustos e Fonte de Grou não resistem à cozedura, pelo menos com rampas de aquecimento de 5° C/minuto e uma hora de manutenção à temperatura máxima considerada. Com aquecimento de 1° C/minuto e temperaturas de cozedura baixas (800° e 875°) C, os valores de resistência mecânica são relativamente elevados e os valores de absorção de água baixos, quadro 7.9, quadro 7.10 e figuras 7.7 e 7.8.

Genericamente, os provetes cozidos às temperaturas mais baixas (800°, 875° e 950° C) nas argilas dos barreiros a Sul de Aveiro, apresentam eflorescências do tipo gesso/anidrite e eventualmente syngenite(?), que diminuem de intensidade com o aumento da temperatura de cozedura. Apenas nos corpos de prova VGS2 cozidos a 1025° C manifestaram eflorescências a esta temperatura, embora de forma vestigial.

Quadro 7.10 - Propriedades cerâmicas médias e desvios padrão das médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”, resultante da cozedura a 875° C com rampa de aquecimento de 1° C/min. e 1 hora de patamar.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
VGS3	9,7	527,4	5,9
NRZ4	11,3	357,6	5,3
BST	12,4 ± 0,7	310,2 ± 125,8	5,6 ± 1,4
FTG	10,6 ± 0,7	390,7 ± 114,4	3,9 ± 0,7

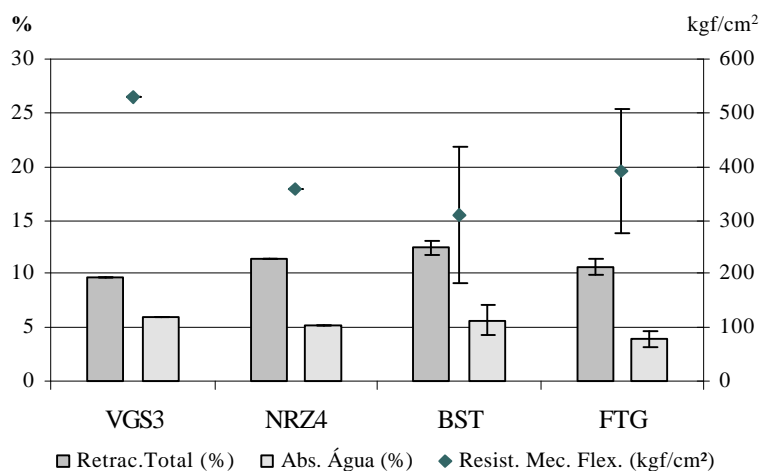


Figura 7.8 - Relação entre as propriedades cerâmicas médias e desvios padrão das médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”, resultantes da cozedura a 875° C com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar

#### 7.1.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

Os valores médios das propriedades cerâmicas dos provetes, sujeitos a reabsorção de água depois da secagem, são inferiores aos valores obtidos em corpos de prova sem reabsorção de água. As argilas mais finas e plásticas não resistem à reabsorção, apresentando grandes fracturas ou mesmo destruição completa.

Na cozedura destes provetes verificam-se perdas nas propriedades cerâmicas, ou mesmo a destruição completa dos provetes como o observado nas argilas de Bustos, Fonte de Grou, NRZ4 e VGS1.

#### 7.1.5. Apetência comparada das argilas para a expansão por humidade

Como referido no ponto 3.9, a expansão por humidade é um fenómeno irreversível que acontece após a cozedura e logo que o material cerâmico entra em contacto com a humidade do meio. A expansibilidade depende de vários factores, dos quais as matérias primas utilizadas e o próprio processo cerâmico (temperatura e condições de cozedura) têm, necessariamente, carácter relevante.

A medição da expansão é efectuada, normalmente, em provetes cerâmicos com cerca de 30 cm de comprimento. Os valores obtidos em provetes com tamanho de cerca de 12 cm, como os preparados para os ensaios cerâmicos realizados, não são fiáveis nem confiáveis, pelo que as variações lineares provocadas por este fenómeno não foram medidas. No entanto, como já foi referido no ponto 3.9 e resultado do estudo de vários autores, a influência da composição química e mineralógica parece determinante, em associação à temperatura de cozedura, sendo aceite que os maiores valores de expansão ocorrem entre 900° C e 1000° C.

Atendendo ao exposto no ponto 3.9, e não considerando factores de ordem tecnológica (temperatura de cozedura, ciclo de cozedura, etc.), as argilas da unidade litoestratigráfica que apresentam maior apetência para a expansão por humidade são as argilas que apresentam maiores valores das razões  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  e menores rácios  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e  $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ . Estes rácios (quadro 7.11) são, também, dependentes da composição mineral, nomeadamente da presença e teor em caulinite (Lopez, 1985; Lopez *et al.* 1997) e em ilite /moscovite (Crook *et al.* 1994).

Assim, atendendo à composição química das argilas, com indicação para menor incidência de expansão por humidade são as de Nariz e Fonte de Grou. As com os rácios superiores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  são as argilas de Aveiro, Bustos, Fonte de Grou, VGS3 e NRZ4 e as com valores maiores de  $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  são AVR3, NRZ4 e as de Fonte de Grou.

Atendendo ao resultado das três razões verifica-se que as argilas de Aveiro, de Fonte de grou e a NRZ4 são as que indicam apresentar os menores valores de expansão.

Relativamente à composição mineral verifica-se que é essencialmente ilítica e esmectítica e que as argilas com mais caulinite, que apresentarão maior apetência à expansão são, nomeadamente, as de Nariz (excepto NRZ4) e as de Aveiro (excepto a AVR3) que, de certa forma, está de acordo com o apontado na composição química.

Quadro 7.11 –Razões entre parâmetros químicos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

Argilas	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$
AVR1	0,24	0,34	0,61
AVR2	0,27	0,36	0,65
AVR3	0,31	0,28	0,97
VGS1	0,51	0,33	0,29
VGS2	0,45	0,21	0,35
VGS3	0,45	0,39	0,42
NRZ1	0,26	0,24	0,64
NRZ3	0,31	0,21	0,58
NRZ4	0,21	0,34	0,97
NRZ5	0,35	0,16	0,57
BST1	0,35	0,39	0,45
BST2	0,34	0,39	0,63
BST3	0,36	0,36	0,45
BST4	0,30	0,35	0,47
FTG1	0,19	0,36	0,95
FTG2	0,18	0,38	1,06



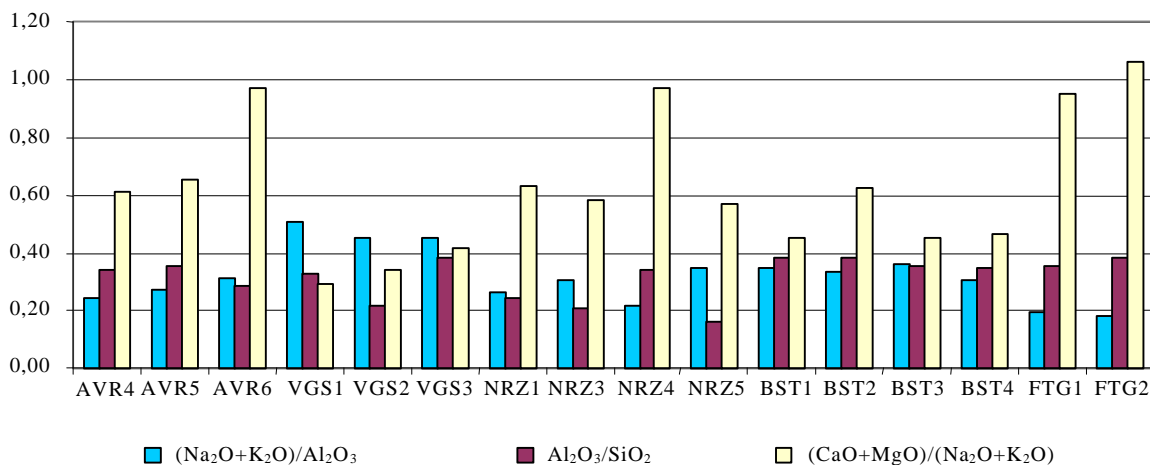


Figura 7.9 – Projecção das razões entre parâmetros químicos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

### 7.1.6. Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

A importância das argilas da unidade “Argilas de Aveiro” como matérias primas de utilização cerâmica é elevada, principalmente como componentes plásticas de lotes, beneficiando as suas propriedades cerâmicas, quer em seco quer após cozedura. Quando conveniente e doseadamente lotadas, os seus valores contribuem como se a evolução fosse crescente das suas propriedades, mesmo nas temperaturas em que se observam quebras quando estudadas isoladamente.

Nesta perspectiva, foram realizados ensaios de incorporação de argilas de Bustos (tipo BSTV/BST4), quer em xistos do Complexo Xisto Grauváquico, aflorantes na região das Beiras, quer num lote constituído principalmente por argilas de bacias Terciárias ocorrentes no interior da Meseta Ibérica, com o objectivo de se alcançar melhoria das suas propriedades cerâmicas.

A lotação do xisto do CXG, sem plasticidade para ser conformado por extrusão, com as argilas de Bustos, permitiu aferir a importância e comportamento que esta argila conferia aos lotes quando adicionada em diferentes percentagens ponderais (70/30%, 50/50% e 30/70%) a diversas temperaturas e, também, perspectivar o aproveitamento de um outro recurso geológico como matéria prima de utilização cerâmica.

A composição textural do xisto mostra que a fracção siltosa é a mais representada (77,8%), valendo a fracção argilosa apenas 10,0% e a arenosa 12,2%. A composição mineral apresenta uma dominância de quartzo e clorite e, subordinadamente, constata-se a presença de ilite. O valor da superfície específica aparente pelo método Azul de Metileno é 20,7 m<sup>2</sup>/g.

Não se determinaram os limites de consistência nem se conseguiu conformar este material xistoso por falta de plasticidade, como anteriormente foi referido.

Prepararam-se três lotes com a seguinte composição ponderal:

Lotes	Argila de Bustos (%)	Xisto do CXG (%)
1	70	30
2	50	50
3	30	70

Os valores do comportamento cerâmico na conformação e secagem são expressos no quadro 7.12 e figura 7.10.

Quadro 7.12 – Proriedades cerâmicas de conformação e após secagem a 110° C dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes constituídos com xisto do CXG.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
BSTV	27,80	8,49 ± 0,14	112 ± 6,3
Lote 1	23,98	8,11 ± 0,12	198 ± 14
Lote 2	22,74	7,62 ± 0,13	159 ± 3
Lote 3	22,16	6,73 ± 0,15	97 ± 4

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

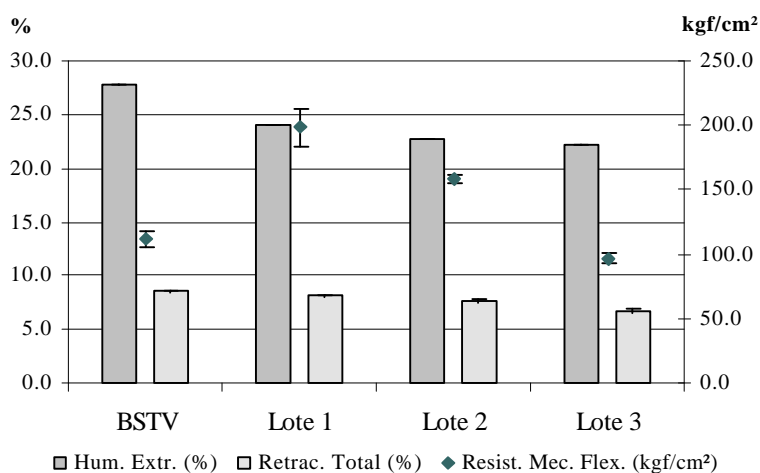


Figura 7.10- Relação entre as propriedades cerâmicas de conformação e após secagem dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes com xisto do CXG constituídos.

O lote 1 é, como se admitia, o que necessita de maior quantidade de água para conformação e o que apresenta maiores valores de retracção linear e resistência mecânica à flexão, em virtude de ser o que tem maior percentagem de argila Bustos.

Salientam-se os valores registados para a resistência mecânica dos provetes do lote 1 e 2, por serem bastante superiores aos valores obtidos nos corpos de prova exclusivamente com a argila de Bustos. Este facto pode ter origem na grande apetência para a reabsorção de água que possui a argila de Bustos e verificar-se quando da realização operacional dos ensaios.

Quadro 7.13 – Propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes com xisto do CXG constituídos, cozidos a 850° C com rampa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
BSTV*	2,63**	243	9,62
Lote 1	0,73 ± 0,11	311 ± 33	8,22 ± 0,24
Lote 2	0,10 ± 0,11	255 ± 18	10,03 ± 0,14
Lote 3	-0,37 ± 0,03	151 ± 14	14,3 ± 0,1

\*Valor médio

\*\* Valor obtido pela diferença dos valores médios da retracção verde-seco e da retracção seco-cozido.

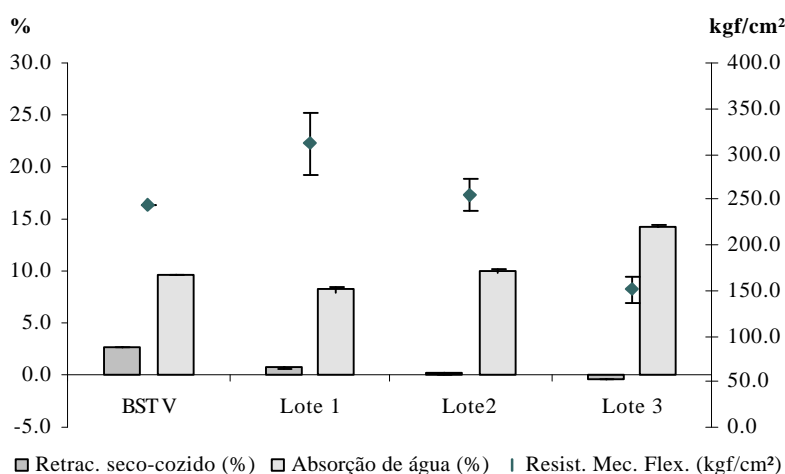


Figura 7.11 – Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes com xisto do CXG constituídos, cozidos a 850° C com rampa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Na cozedura a 850° C, quadro 7.13 e figura 7.11, as melhores características cerâmicas são observadas no lote 1, aproximando-se das obtidas no lote 2 com os da argila de Bustos isoladamente. Após cozedura a esta temperatura, as propriedades cerâmicas do lote 3 são as que exibem valores mais baixos de resistência mecânica e retracção linear e valores maiores de absorção de água.

Quadro 7.14 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos três lotes constituídos cozidos a 900° C a 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
BSTV*	4,83**	365	2,9
Lote 1	1,02 ± 0,04	305 ± 18	7,4 ± 0,1
Lote 2	0,28 ± 0,02	256 ± 12	9,4 ± 0,04
Lote 3	-0,31 ± 0,04	179 ± 4	14,5 ± 0,1

\*Valor médio

\*\* Valor obtido pela diferença dos valores médios da retracção verde-seco e da retracção seco-cozido

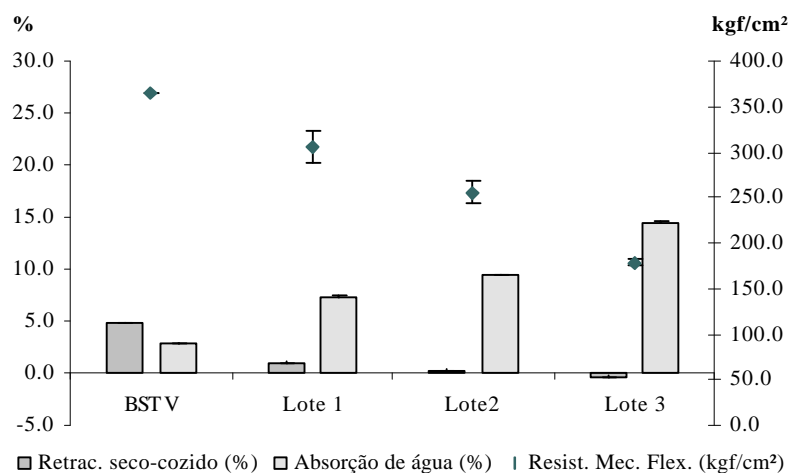


Figura 7.12- Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes com xisto do CXG constituídos, cozidos a 900° C com rampa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Os valores das propriedades cerâmicas avaliadas a 900° C, quadro 7.14 e figura 7.12 são, nos lotes constituídos e para temperatura 850° C, crescentes no que respeita à resistência mecânica e à retracção linear com maior incorporação das argilas de Bustos e decrescentes relativamente aos valores de absorção de água. Contudo, a resistência mecânica da argila de Bustos isolada já é, neste caso, superior.

Na temperatura mais elevada (950° C) considerada, as propriedades cerâmicas melhoram, quadro 7.15 e figura 7.13, sendo bem patente a diferença dos valores exibidos pelos lotes, sendo superiores em função da maior influência da argila de Bustos.

Quadro 7.15 - Propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos três lotes constituídos cozidos a 950° C à taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm²)	Absorção de Água (%)
BSTV*	5,82**	406	1,13
Lote 1	1,49 ± 0,1	307 ± 10	6,5 ± 0,2
Lote 2	0,61 ± 0,04	236 ± 18	9,0 ± 0,3
Lote 3	-0,05 ± 0,05	178 ± 5	14,4 ± 0,4

\*Valor médio

\*\* Valor obtido pela diferença dos valores médios da retracção verde-seco e da retracção seco-cozido

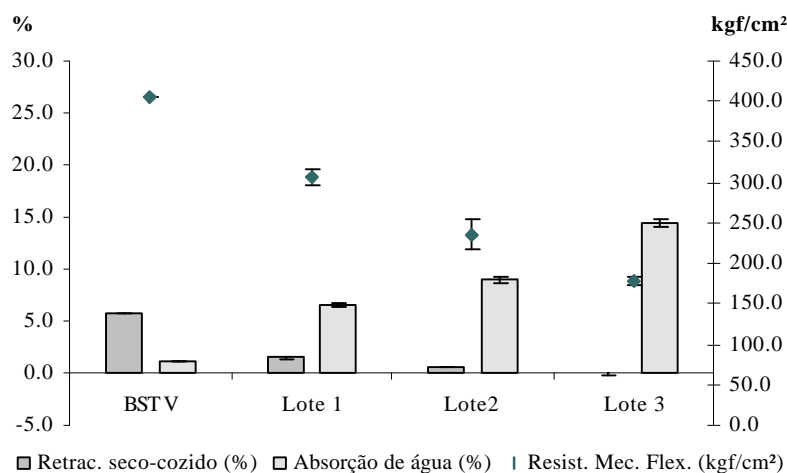


Figura 7.13 – Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes da argila de Bustos BSTV e dos lotes com xisto do CXG constituídos, cozidos a 950° C com rampa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Conclui-se dos resultados do presente estudo que a argila de Bustos, incorporada com um material não plástico e sem capacidade de conformação, possibilita, influencia e confere propriedades crescentes em função do quantitativo da sua incorporação, atenuando ou inibindo os defeitos pirolásticos originados por sobrecozedura que não se verificam nos lotes constituídos.

Além destes factores, beneficiam as características cerâmicas do lote de forma ponderada, assim como a forte susceptibilidade que apresentam à reabsorção de água após secagem.

Foi também estudada uma outra lotação com argilas de Bustos, tendo em vista a beneficiação das propriedades cerâmicas desses mesmos lotes. Neste caso, foram lotadas argilas de bacias Terciárias do interior da Meseta com argilas de Bustos, participando estas numa percentagem ponderal de 10, 15 e 20%.

Os lotes constituídos foram os seguintes:

Lotes	Argila de Bustos (%)	Argilas Terciárias(%)
P1	10	90
P2	15	85
P3	20	80

Os resultados obtidos na conformação e secagem a 110° C e na cozedura a 950°, 1000° e 1050° C, com rampa de aquecimento de 2° C/min e patamar de 1 hora à temperatura máxima, são apresentados nos quadros 7.17 a 7.19 e figuras 7.14 a 7.16.

As propriedades das argilas de Bustos são semelhantes às obtidas na referência BST4. Contudo, devido ao ciclo de cozedura utilizado ter sido mais lento (1° C/min.), os valores não são considerados para efeito de projecção.

As propriedades cerâmicas da pasta base padrão são apresentadas conjuntamente com as propriedades cerâmicas dos lotes.

Os valores de humidade de conformação crescem com o aumento da proporção de argila de Bustos incorporada (quadro 7.16. e figura 7.14), por esta ser mais plástica e necessitar de maior quantidade de água para ser conformada. Os valores de retracção linear variam em conformidade, ou seja, para maior percentagem de argila de Bustos, as retracções lineares verde-seco são maiores, verificando-se também um ligeiro aumento da resistência mecânica, apesar do valor registado nos corpos do lote P2 ser ligeiramente inferior ao obtido no lote P1, mas cujo significado não é relevante atendendo aos condicionalismos da operação de conformação.

Quadro 7.16 - Propriedades cerâmicas após conformação e secagem de uma pasta cerâmica e de lotes constituídos com diferentes percentagens de argila de Bustos.

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção verde-seco (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
Pasta padrão	18,8	6,54 ± 0,24	98 ± 6
Lote P1	20,8	7,33 ± 0,24	107 ± 5
Lote P2	20,9	7,51 ± 0,21	98 ± 3
Lote P3	22,2	7,70 ± 0,15	110 ± 4

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

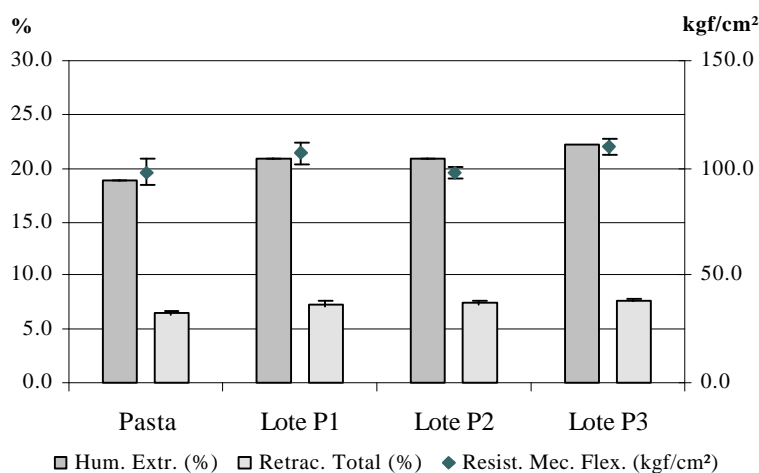


Figura 7.14 – Projeção das propriedades cerâmicas após conformação e secagem, de uma pasta cerâmica e de lotes constituídos com diferentes percentagens de argila de Bustos.

Após cozedura a 950° C, quadro 7.17 e figura 7.15, observa-se que os valores das propriedades cerâmicas são, no lote P1, idênticos aos valores registados nos corpos de prova da pasta, aumentando a qualidade das propriedades cerâmicas no lote P2 e, mais significativamente, no lote P3.

Quadro 7.17 - Propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta para telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argilas de Bustos cozidos a 950° C à taxa de aquecimento de 2° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)
Pasta	-0,14 ± 0,1	201 ± 9	15,2 ± 0,2
Lote P1	-0,12 ± 0,08	198 ± 11	14,0 ± 0,4
Lote P2	- 0,13 ± 0,14	222 ± 14	13,5 ± 1,0
Lote P3	-0,36 ± 0,14	260 ± 17	11,8 ± 0,7

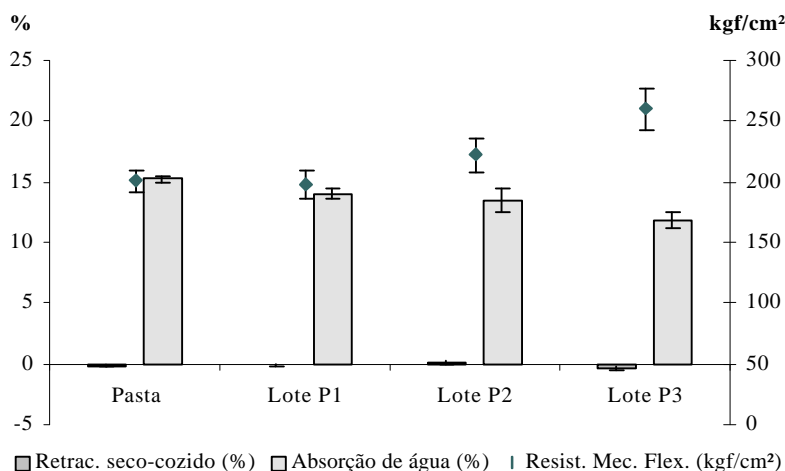


Figura 7.15 – Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta de telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argilas de Bustos, cozidos a 950° C com rampa de aquecimento de 2° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Nos corpos de prova cozidos a 1000° C, quadro 7.18 e figura 7.16, verifica-se uma melhoria das propriedades, facto mais saliente quanto maior é a proporção de argila de Bustos. Além de não ser observado na relação dos valores obtidos qualquer indício de sobrecozedura, como se registou para esta gama de temperaturas, nos corpos de prova das argilas de Bustos cozidos com o mesmo ciclo realizado no estudo.

Quadro 7.18 - Propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta para telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argilas de Bustos, cozidos a 1000° C com rampa de aquecimento de 2° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
Pasta	0,76 ± 0,1	250 ± 19	13,4 ± 0,6
Lote P1	0,93 ± 0,22	240 ± 21	11,4 ± 0,8
Lote P2	1,12 ± 0,20	258 ± 18	10,9 ± 0,6
Lote P3	1,39 ± 0,14	285 ± 20	9,8 ± 0,7

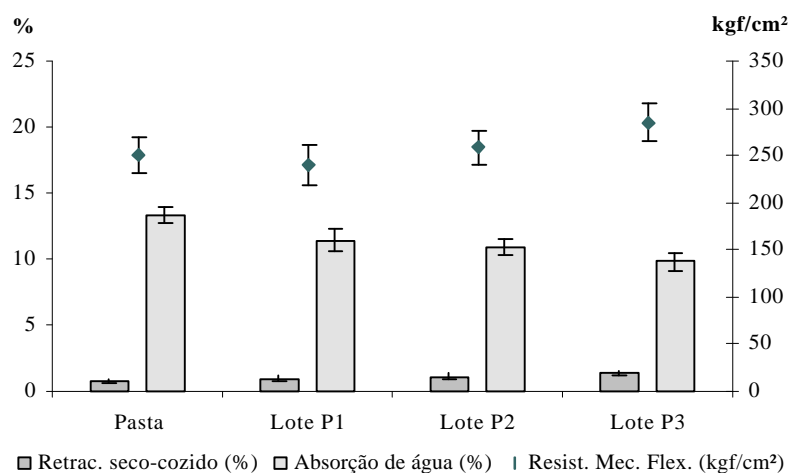


Figura 7.16 – Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta para telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argila de Bustos cozidos a 1000° C, com taxa de aquecimento de 2° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Os valores apresentados após cozedura a 1050° C, quadro 7.19 e figura 7.17, são significativamente acrescidos, embora mantendo a diferença registada a 1000° C entre os valores observados para pasta e para os lotes. Também para esta temperatura não se verificam efeitos de sobrecozedura.

Quadro 7.19 - Propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta para telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argilas de Bustos cozidos a 1050° C, com rampa de aquecimento de 2° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.

Argilas	Retracção seco-cozido (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)
Pasta	1,93 ± 0,34	290 ± 23	9,9 ± 1,0
Lote P1	2,01 ± 0,41	307 ± 18	8,1 ± 1,0
Lote P2	2,33 ± 0,40	314 ± 22	7,4 ± 1,0
Lote P3	2,50 ± 0,31	324 ± 20	7,1 ± 0,4

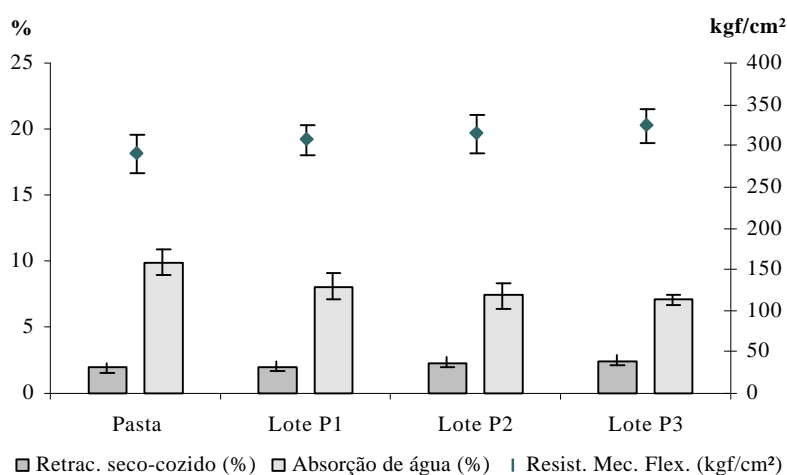


Figura 7.17 – Relação entre as propriedades cerâmicas dos provetes de uma pasta para telha e de três lotes constituídos com introdução de diferentes quantidades de argilas de Bustos, cozidos a 1050° C, com aquecimento de 2° C/min e 1 hora de patamar à temperatura máxima.



Neste estudo conclui-se que a função destas argilas é relevante, podendo contribuir para a melhoria das suas propriedades cerâmicas, mesmo a temperaturas em que se registam defeitos pirolásticos importantes quando a argila de Bustos é estudada isoladamente. No entanto, o aumento da percentagem de argilas de Bustos confere maior apetência à reabsorção de água após secagem, que deve ser considerado quando se opta pela sua incorporação significativa.

As propriedades apresentadas pelas argilas de Bustos são extensivas às outras argilas plásticas características desta unidade litoestratigráfica, apesar de algumas não apresentarem sobrecozedura e revelarem boas propriedades cerâmicas, como no caso de algumas argilas do barreiro de Nariz.

Como se verifica, a incorporação destas argilas em lotes como plastificantes, aproveitando igualmente as suas propriedades cerâmicas após secagem e cozedura, pode ser bastante aconselhável, apesar da sua adição poder interferir no aumento da susceptibilidade de absorção de água após secagem, no teor em flúor das matérias primas que é relativamente elevado, indicando a necessidade de controlo dos efluentes gasosos de forma a evitar que, nas emanações gasosas, sejam ultrapassados os valores admissíveis e legislados.

#### ***7.1.7. Relação entre a génese e a variabilidade das “Argilas de Aveiro”***

As “Argilas de Aveiro”, de idade Campaniano – Maastrichtiano, resultaram, segundo Bernardes e Corrochano (1987) e Rocha (1993), da deposição, numa região aplanada, onde se desenvolveu um sistema de ilha barreira-planície de marés cuja comunicação da laguna com o mar seria, temporalmente, intermitente, encharcada com águas levemente salobras de baixa salinidade, pouca profundidade e fraca energia, com uma complexa rede de canais, sob clima quente e pluvioso (subtropical) e com contraste sazonal quanto à pluviosidade.

No seu enchimento, a partir de áreas continentais rejuvenescidas, os sedimentos teriam, segundo Reis et al. (1992) e Cunha e Reis (1995), proveniência de Sudeste, dando origem às argilas de Taveiro e, também, às “Argilas de Aveiro” como unidade litoestratigráfica mais distal (Antunes e Pais, 1978; Soares *et al.*, 1982; Cunha e Reis, 1995). Contudo, constata-se que em termos regionais a área em estudo revela importante acarreo de sedimentos de Nordeste, conforme as características texturais e mineralógicas obtidas.

Como está representado na figura 7.18, o enriquecimento em esmectite observa-se de N/NE para S/SW, com as fracções granulométricas sendo sucessivamente mais finas nestas direcções, evidenciando a diminuição de capacidade de transporte, aumento das transformações no cortejo argiloso e maiores contaminações de sais de origem marinha,

originando a formação de níveis margosos dolomíticos que alternam com níveis mais argilosos de acção continental preponderante.



Figura 7.18 - Variação espacial da relação da dimensão do grão e dos minerais argilosos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” . I – illite, C – caulinite e E – esmectite e interestratificados 10 – 14 Å.

Os factores de diferenciação das características texturais e mineralógicas influenciam directamente as características das argilas, particularmente na sua apetência cerâmica. Assim, as especificidades intrínsecas das argilas das “Argilas de Aveiro” conferem-lhes importância na correcção de lotes, além das características minero-texturais de cada nível serem lateral e progressivamente menos variáveis, permitindo uma actividade extractiva de desenvolvimento horizontal amplo, com níveis produtivos de características constantes.

## 7.2. “Argilas de Tomar”

A variação espacial das propriedades das “Argilas de Tomar” foi estudada considerando a totalidade da área. Os dados foram obtidos nas argilas colhidas nos barreiros estudados no ponto 6.3. e 6.4 (sectores norte e sul da margem direita da BTBT), com separação ou realce, sempre que necessário, das semelhanças e dissemelhanças de cada área no conjunto do tratamento dos resultados.

### 7.2.1. Características texturais, químicas e mineralógicas

As características texturais médias das argilas dos barreiros da margem direita do rio Tejo da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” constam no quadro 7.21 e estão projectadas na figura 7.19 e figura 7.20. Os resultados evidenciam, genericamente, diminuição da granularidade desde o barreiro da Portela, a Nordeste, onde foram

amostradas as argilas mais grosseiras, até aos barreiros de Azinheira e Vila Nova da Rainha, a Sudoeste, onde foram recolhidas as argilas com maior fracção argilosas e D50% mais reduzido.

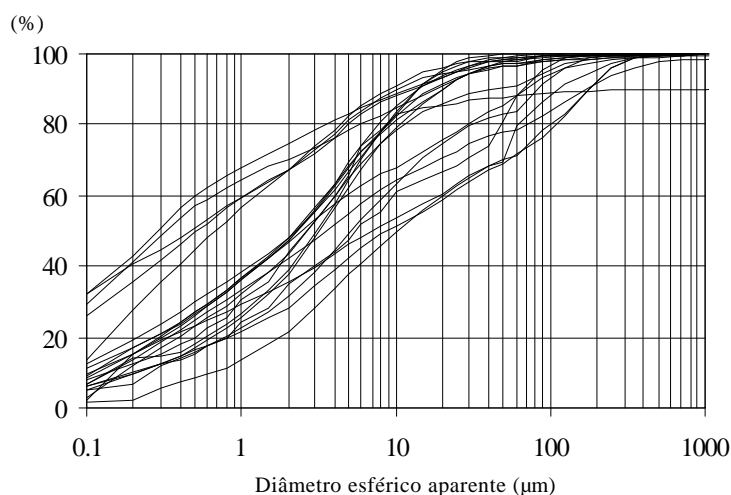


Figura 7.19 - Fuso granulométrico das argilas de barreiros situados na unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

A aplicabilidade indiciada para as diversas argilas, tendo em consideração a distribuição granulométrica, figura 7.19, indica que o fuso apresenta grande variabilidade, podendo-se discriminar três conjuntos: um que reúne as argilas mais finas, constituído pelas argilas do barreiro de Vila Nova da Rainha (VNR2 e VNR1) e Azinheira; um conjunto intermédio constituído pelas argilas mais finas dos outros barreiros e por VNR3 e VNR4; e ainda um terceiro conjunto constituído pelas argilas mais grosseiras, principalmente dos barreiros da Portela, Vale Preto, Asseiceira e PCL1 (do barreiro de Ponte Celeiro). Esta subdivisão também pode ser observada no diagrama de Winkler, pelo qual o conjunto das argilas mais grosseiras terão aplicação na conformação plástica de telha, as argilas do conjunto intermédio indiciam aplicabilidade em tijoleira, enquanto as mais finas (barreiros situados a sul) deverão ser consideradas como componentes para lotar com materiais mais grosseiros.

Quadro 7.20 - Parâmetros granulométricos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

Argilas	< 2 mm (%)	2-20 µm (%)	> 20 mm (%)	2-63 µm (%)	> 63 mm (%)	D50 (mm)
PRT	38,8 ± 3,3	44,4 ± 14,3	16,8 ± 12,1	49,5 ± 12,1	11,7 ± 10,3	3,5 ± 0,3
ASS	37,2 ± 9,3	32,5 ± 8,8	31,2 ± 7,2	42,6 ± 10,3	20,6 ± 8,1	5,6 ± 2,9
VPR	32,2 ± 11,1	42,6 ± 4,1	25,2 ± 15,1	51,4 ± 3,0	16,4 ± 13,8	6,0 ± 3,7
MVA	42,6 ± 6,9	46,2 ± 3,1	11,3 ± 3,7	51,2 ± 2,6	6,3 ± 4,2	2,8 ± 0,6
PCL	38,0 ± 14,1	39,4 ± 3,7	22,7 ± 17,9	46,4 ± 3,2	14,1 ± 15,2	4,7 ± 3,4
AZN	70,6 ± 3,7	22,0 ± 3,9	7,4 ± 1,5	28,3 ± 4,0	1,1 ± 0,9	0,29 ± 0,3
VNR	57,6 ± 11,3	37,4 ± 10,8	5,0 ± 1,2	40,9 ± 12,1	1,5 ± 1,1	1,4 ± 1,0

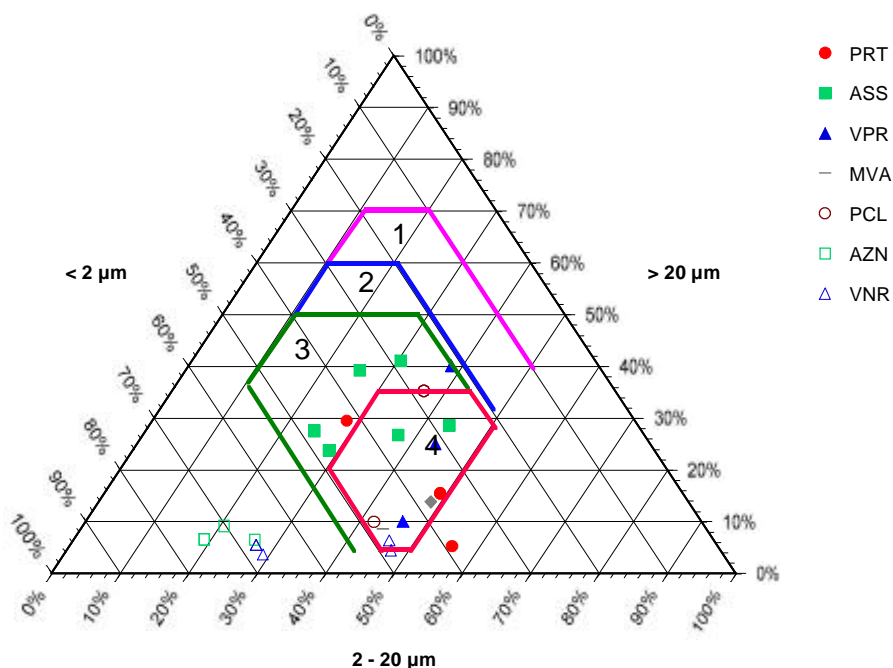


Figura 7. 20 – Projecção no diagrama de Winkler das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”. 1 – Tijolo maciço; 2 – Tijolo furado; 3 – Telha; 4 – Tijoleira

### . Composição química

A composição química média e desvio padrão das argilas dos diversos barreiros, encontram-se registadas nos quadros 7.21 e 7.21.1.

A distribuição dos óxidos maiores tem relação com a granularidade das argilas, estando genericamente os maiores teores em  $SiO_2$  relacionados com as argilas mais grosseiras. Os restantes óxidos e a perda ao rubro parecem acompanhar, positivamente, as percentagens relativas das fracções argilosas.

Quadro 7.21 - Composição química, obtidas por FRX (média e desvio padrão), dos elementos maiores das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

	$SiO_2$ (%)	$Al_2O_3$ (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$MgO$ (%)	$TiO_2$ (%)	$CaO$ (%)	$MnO$ (%)	$Na_2O$ (%)	$K_2O$ (%)	$P_2O_5$ (%)	PR (%)
PRT	59,9 ± 6,3	20,8 ± 2,9	7,5 ± 2,2	0,7 ± 0,5	1,0 ± 0,03	0,09 ± 0,1	0,05 ± 0,06	0,1 ± 0,05	3,1 ± 0,4	0,12 ± 0,04	6,1 ± 0,9
ASS	67,2 ± 1,4	15,0 ± 0,8	4,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1	0,8 ± 0,06	0,3 ± 0,06	0,04 ± 0,05	0,6 ± 0,05	5,6 ± 0,09	-	4,0 ± 2,1
VPR	64,2 ± 5,0	17,4 ± 2,8	6,5 ± 1,0	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,7 ± 0,2	3,2 ± 0,4	0,09 ± 0,06	4,7 ± 0,8
MVA	58,2 ± 2,2	19,1 ± 0,4	7,4 ± 0,6	2,3 ± 0,5	1,0 ± 0,03	1,3 ± 1,2	0,06 ± 0,01	0,5 ± 0,3	3,4 ± 0,2	0,3 ± 0,14	6,1 ± 1,5
PCL	74,6 ± 19,8	15,3 ± 2,2	5,7 ± 1,3	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,01	0,3 ± 0,007	0,03 ± 0,01	0,2 ± 0,1	3,1 ± 0,2	0,06 ± 0,04	6,2 ± 1,9
AZN	56,3 ± 0,3	23,0 ± 1,4	4,8 ± 1,5	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,07	0,2 ± 0,06	0,03 ± 0,02	0,4 ± 0,04	2,1 ± 0,2	0,06 ± 0,02	10,0 ± 0,5
VNR	58,7 ± 1,3	18,9 ± 1,0	7,9 ± 0,3	1,7 ± 0,3	0,9 ± 0,03	0,3 ± 0,09	0,03 ± 0,01	0,2 ± 0,04	3,3 ± 0,1	0,07 ± 0,02	7,6 ± 0,4

Os elementos menores determinados nas argilas do sector Norte, quadro 7.21.1, revelam valores relativamente elevados em Cr e V, provocando o aparecimento de eflorescência coradas, fundamentalmente de coloração esverdeada, principalmente nas

argilas com pH ácido. As argilas com pH mais alcalino (onde também se constata a presença vestigial de carbonatos), não apresentam aquelas eflorescências. O pH destas argilas varia entre 6,1 e 8,6.

Quadro 7.21.1 - Composição química, obtida por FRX (média e desvio padrão), dos elementos menores crómio e vanádio das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

Argilas	Cr ppm	V ppm
PRT	124,7 ± 24,1	68,3 ± 56,4
ASS	83,3 ± 6,8	48,0 ± 36,5
VPR	153,0 ± 45,6	93,3 ± 7,4
MVA	145,0 ± 28,3	97,5 ± 2,1

A projecção no diagrama ternário, figura 7.21, considerando os óxidos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, CaO e MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da amostragem estudada mostra a sua pouca variabilidade, cabendo a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a maior proporção. Afastam-se do grupo as argilas de Asseiceira, com um aumento relativo dos teores em óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, bem como uma das argilas de Meia Via que regista também um aumento relativo nestes óxidos.

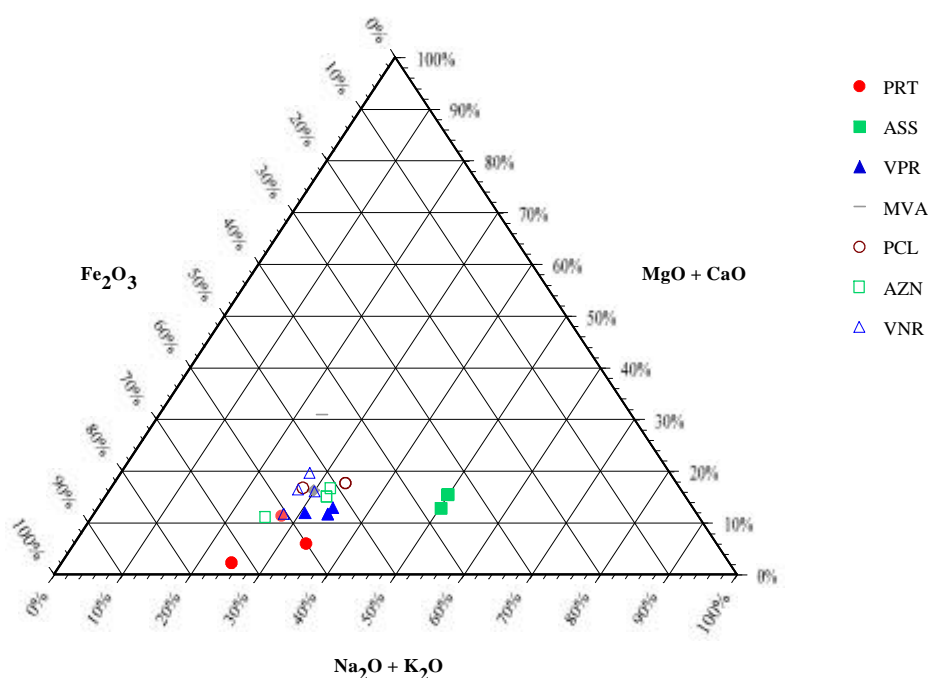


Figura 7.21 - Diagrama ternário da relação entre o teor dos óxidos dos elementos alcalinos, alcalinoterrosos e de ferros (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O - MgO+CaO) das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

Os teores em flúor destas argilas apresentam-se no quadro 7.22.

Quadro 7.22 – Valores do teor de flúor (média e desvio padrão) contido nas argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

<i>“Argilas de Tomar”</i>	<i>%F</i>
PRT	0,067 ± 0,001
ASS	0,069 ± 0,008
VPR	0,094 ± 0,010
MVA	0,080 ± 0,010
PCL	0,066 ± 0,003
AZN	0,042 ± 0,002
VNR	0,069 ± 0,009

Os valores obtidos não são significativamente diferentes. O valor mais elevado (0,080% de F) foi obtido no barreiro de MVA, enquanto que o valor mais baixo foi registado no barreiro da Azinheira (0,042% de F).

As argilas de Vale de Janeiro (Alcanena), pertencentes ao Jurássico Superior, que são muitas vezes lotadas com as “Argilas de Tomar” actuantes como componentes “magros”, apresentam teores de 0,090% de F.

### **.Composição mineral**

A composição mineral das “Argilas de Tomar” está sintetizada no quadro 7.23 e figura 7.22, através das médias e desvios padrão das argilas de cada barreiro.

Considerando a sua variabilidade granulométrica e química, verifica-se uma maior especialização em direcção a Sul, onde as argilas têm características mais específicas, com diminuição das percentagens das fracções grosseiras e aumento dos teores dos óxidos associados aos minerais argilosos, embora em termos mineralógicos não apresentem variações significativas. Exceptuam-se uma argila amostrada no topo do barreiro da Portela (PRT1) e as argilas de Azinheira, como se pode observar na figura 7.22.

*Quadro 7.23 - Composição mineralógica semiquantitativa, obtida por DRX (média e desvios padrão), da fracção <2 m das “Argilas de Tomar”*

<i>Argilas</i>	<i>Caulinite (%)</i>	<i>Illite (%)</i>	<i>Esmectite (%)</i>	<i>Vestígios (%)</i>
PRT	48,0 ± 17,5	42,0 ± 7,0	10,3 ± 10,7	-
ASS	16,0 ± 5,2	44,7 ± 3,1	39,3* ± 2,3	*mais Clorite e inter. 10-14 Å
VPR	27,0 ± 4,0	41,3 ± 5,9	32,0* ± 6,0	* mais interestratificados 10-14 Å
MVA	26,0 ± 0,0	53,5 ± 2,1	21,5* ± 1,7	* mais interestratificados 10-14 Å
PCL	25,5 ± 2,1	36,0 ± 1,4	38,0* ± 1,4	*mais inter. 10-14 Å e Clorite
AZN	62,0 ± 6,6	30,3 ± 3,8	7,7* ± 3,8	-
VNR	32,6 ± 4,9	45,3 ± 5,4	22,3 ± 10,0	* mais interestratificados 10-14 Å

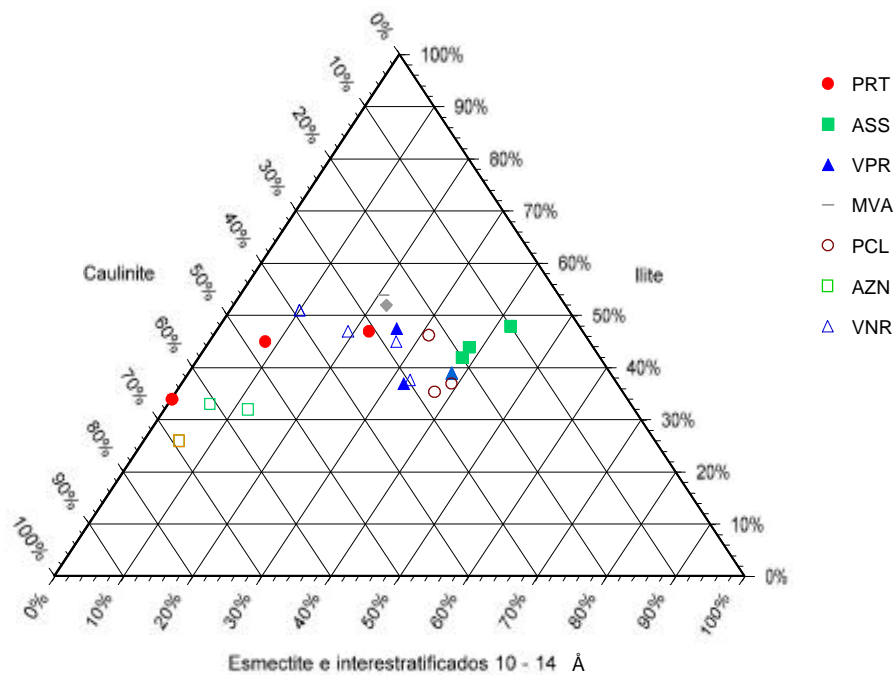


Figura 7.22 - Diagramas ternário da composição mineral da fração < 2 mm de argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

Os valores de superfície específica aparente obtidos por método de adsorção de azul de metileno, quadro 7.24, estão de acordo com a relação entre a textura e composição mineral das argilas.

Quadro 7.24 – Valores da superfície específica aparente, obtida pelo método de adsorção do Azul de Metileno (média e desvio padrão), nas argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

Argilas	ASA(m <sup>2</sup> /g)*
PRT	184,0 ± 18,4
ASS	172,3 ± 54,8
VPR	177,6 ± 12,0
MVA	162,0 ± 18,4
PCL	217,5 ± 7,8
AZN	160,3 ± 25,9
VNR	207,7 ± 2,4

\* para um valor estimado da molécula de azul de 107Å

A variabilidade textural e mineralógica observada na região e localmente (desvio padrão), estão reflectidas nos valores da superfície específica aparente. Verifica-se que os valores das médias não são significativamente diferentes, sendo contudo superiores em PCL e em VNR que se situam em posições mais distais. Os desvios padrão são superiores nas argilas PRT, ASS, VPR, MVA, e AZN, que se situam próximo do limite actual da unidade litoestratigráfica, contendo portanto alimentação proximal proveniente de Nordeste (PRT e VPR), de Nordeste e Noroeste (ASS e MVA em função da ocorrência de

níveis centimétricos carbonatados contidos entre os níveis das argilas aqui amostradas) e principalmente de Noroeste (AZN), da remobilização de depósitos gresosos que cobriam os carbonatos do MCE (Barbosa, 1995).

### 7.2.2. Transformações cerâmicas

Os valores evidenciados pelas médias, das médias dos pontos críticos das curvas de secagem, de cada argila estudada não são significativamente diferentes, quadro 7.25, com excepção do valor obtido em PRT1 (27,6%) que se reflecte na média das argilas deste barreiro.

Assim, de acordo com o observado na variabilidade das características texturais e composicionais, também as argilas dos barreiros PRT, ASS, MVA e AZN são as que apresentam maiores valores de desvios padrão das médias (neste caso não estão incluídas as argilas de VPR). As argilas do barreiro VNR são as que têm menor ponto crítico e o menor desvio padrão, tal como as argilas do barreiro PCL, apesar do valor da média do ponto crítico ser mais elevada, devendo-se ter em consideração que também o valor da retracção (correspondente à libertação da água referente ao ponto crítico) é mais elevado.

A sequência das transformações térmicas, após a secagem, dos corpos de prova a 110° C, é caracterizada nestas argilas por uma fase de remoção de água, marcada nos termogramas gravimétricos pela perda de massa entre 2 e 3%, excepto na argila PRT1 onde se verifica, apenas, uma perda de 1% e ASS3 que atinge 5%. Esta reacção endotérmica é tanto mais extensa quanto maior for a perda de massa, atingindo 200° C em ASS3.

Quadro 7.25 – Valores médios dos parâmetros das curvas de secagem das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

Argilas	Ponto Crítico ( %)	Retracção (%)
PRT	19,01 ± 8,2	0,72 ± 0,02
ASS	12,85 ± 0,73	0,66 ± 0,07
VPR	12,67 ± 0,28	0,75 ± 0,19
MVA	14,68 ± 1,18	0,82 ± 0,01
PCL	13,66 ± 0,50	0,92 ± 0,06
AZN	14,60 ± 1,06	0,56 ± 0,07
VNR	12,00 ± 0,68	0,77 ± 0,12

A reacção seguinte, endotérmica, verifica-se entre 270°C e 330°C, sendo atribuída à desidroxilação dos hidróxidos de ferro correspondendo-lhe perdas de massa entre 0,1 e 0,7%.

A desidroxilação dos minerais argilosos acontece no intervalo de temperaturas 440° C a 610° C, excepto na argila ASS3 que atinge 727° C, podendo no entanto este



valor ser maximizado por influência da decomposição do carbonato de magnésio relacionado com a dolomite que ocorre, nestas argilas, embora com baixos teores. Nesta reacção endotérmica as perdas de massa variam entre 2,5% e 6,5%, sendo os maiores valores de perda de massa registados nas argilas do barreiro da Azinheira (AZN), que possui os teores mais elevados de caulinite.

Nas argilas provenientes dos barreiros de Asseiceira e Meia Via observam-se, entre 729° e 780° C e entre 850° e 870° C, perdas de massa vestigiais atribuídas à decomposição de carbonato de cálcio e magnésio (dolomite). Nas amostras com referências AZN2, AZN3, PCL2 e VNR3 constata-se também perda vestigial de massa mas apenas a 850°C, atribuída à decomposição de carbonato de cálcio.

As reacções que se manifestam a temperaturas mais elevadas, registadas nos termogramas e nos difractogramas obtidos de provetos cozidos, evidenciam a ocorrência de uma fase intermédia do tipo espinela entre 890° C e 960° C, enquanto a nucleação da fase mulite ocorre entre 970° e 1020° C, observado nas argilas onde o varrimento térmico diferencial atingiu 1100° C. A ocorrência desta fase também pode ser observada nos difractogramas obtidos de provetes das argilas cozidas a 1025° C.

A fase moscovite deixa de ser observada nos registos de DRX a partir de 1025° C, enquanto que a fase feldspato diminui lentamente até 1050° C para, no registo obtido na cozedura a 1100° C, se observar um decréscimo importante e, a 1175° C, já não se observar a sua ocorrência.

Constata-se, ainda, nos difractogramas obtidos em tomas dos provetes cozidos a temperaturas mais elevadas, o crescimento de hematite e a ocorrência (evidente) da fase cristalina  $\gamma$ -alumina a 1175° C.

Os termodilatogramas evidenciam a existência de quartzo pela reacção que tem lugar a 573° C, com a inversão quartzo- $\alpha$ /quartzo- $\beta$  no aquecimento (dilatação) como na sua inversão contrária no arrefecimento (contração), a qual é tanto mais saliente quanto maior é o teor deste mineral. O início da sinterização nestas argilas também é bem marcado por uma contração inicial, relacionada com o rearranjo das partículas entre 840° C e 920° C e, conseqüentemente, a segunda fase de sinterização em presença da fase líquida, de solução precipitação, ocorre a temperaturas entre 930° C e 1010° C, verificando-se os valores mais baixos de ocorrência destas duas fases nas argilas de Asseiceira e de Meia Via. As contrações registadas situaram-se entre 1,4% e 6,5%, em que os valores mais baixos são referentes às argilas VPR2, PRT2 e PCL1.

### **7.2.3. Propriedades cerâmicas**

As propriedades cerâmicas destas argilas, por dependerem da textura e da composição mineralógica, variam de barreiro para barreiro.

## . Plasticidade

Relativamente às propriedades plásticas, os valores médios dos limites de consistência e índice de plasticidade constam no quadro 7.26 e figura 7.23. Verifica-se que estas argilas possuem valores muito próximos, excepto as argilas do barreiro de Azinheira e VNR2 do barreiro de Vila Nova da Rainha. Este facto está relacionado com o maior conteúdo de fracção < 2 µm, como se observa na figura 7.22. As argilas com menos plasticidade incluem-se nos barreiros situados no sector Norte, excepto a argila PCL1 que, como foi já observado, tem uma granularidade relativamente grosseira. A maioria das argilas estudadas posiciona-se à esquerda da linha B, situando-se muitas dentro dos domínios preconizados por Gippini, (1969).

Quadro 7. 26 - Média e desvios padrão dos limites de consistência e índice de plasticidade de Atterberg das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”.

Argilas	LL (%)	LP (%)	IP (%)
PRT	46,8 ± 13,2	23,1 ± 8,4	25,0 ± 5,5
ASS	38,6 ± 5,2	21,8 ± 3,0	16,8 ± 3,1
VPR	38,1 ± 7,8	19,9 ± 2,5	18,3 ± 5,4
MVA	41,4 ± 9,6	24,7 ± 4,3	16,8 ± 5,3
PCL	39,6 ± 7,1	21,0 ± 4,6	18,6 ± 2,5
AZN	68,4 ± 2,3	26,6 ± 1,3	41,9 ± 3,5
VNR	50,6 ± 6,3	24,0 ± 1,8	26,6 ± 6,2

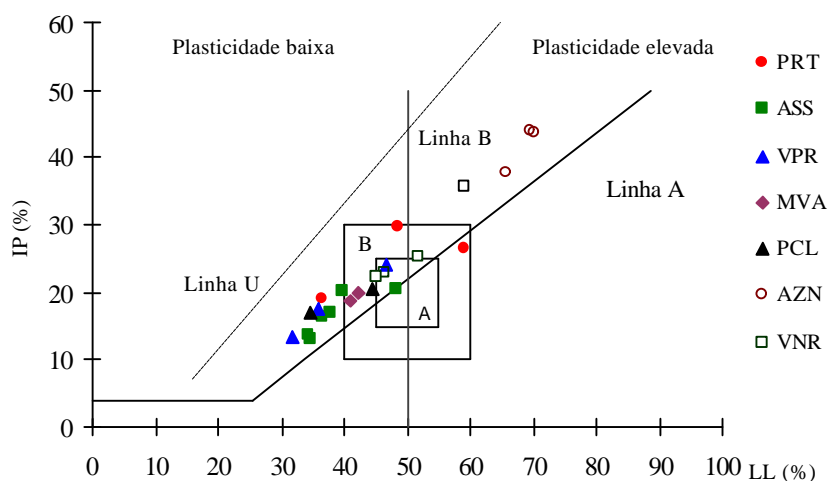


Figura 7. 23 - Carta de plasticidade das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” com os domínios de Gippini (1969). A - aptência elevada para conformação plástica B – aptência boa para conformação plástica.

## . Conformação e secagem

Os valores médios e desvios padrão das médias das argilas desta unidade são apresentados no quadro 7.27 e na figura 7.24.

Verifica-se que os valores da humidade de extrusão são inferiores a 20%, excepto o valor médio das argilas do barreiro da Portela, influenciado pelo valor da argila PRT1 (29%) e elevado desvio padrão, uma vez que as restantes argilas deste barreiro têm valores semelhantes àqueles. Igualmente elevado é o valor da humidade de extrusão das argilas de Azinheira, que como já foi constatado possuem plasticidade elevada, necessitando de uma maior quantidade de água para se poderem conformar, plasticamente, por extrusão.

Os valores médios da retracção total (verde-seco) são similares, variando entre 5 e 7% aproximadamente, não mostrando os desvios padrão grande dispersão.

Quadro 7.27 – Valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão em corpos de prova conformados plasticamente, após secagem a 110 °C das “Argilas de Tomar”, em condições normais

Argilas	Humidade de Extrusão* (%)	Retracção (%) (verde-seco)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )
PRT	22,4 ± 6,4	5,0 ± 1,4	58,9 ± 41,8
ASS	18,4 ± 0,6	7,0 ± 0,3	145,3 ± 22,9
VPR	19,2 ± 0,5	4,9 ± 1,5	117,3 ± 28,3
MVA	19,3 ± 1,3	5,9 ± 0,1	92,2 ± 3,2
PCL	19,3 ± 1,5	6,1 ± 1,3	80,2 ± 20,4
AZN	23,5 ± 2,7	6,3 ± 1,0	76,3 ± 11,2
VNR	18,9 ± 2,5	6,6 ± 1,0	158,3 ± 46,2

\*A humidade de extrusão é determinada sobre base húmida

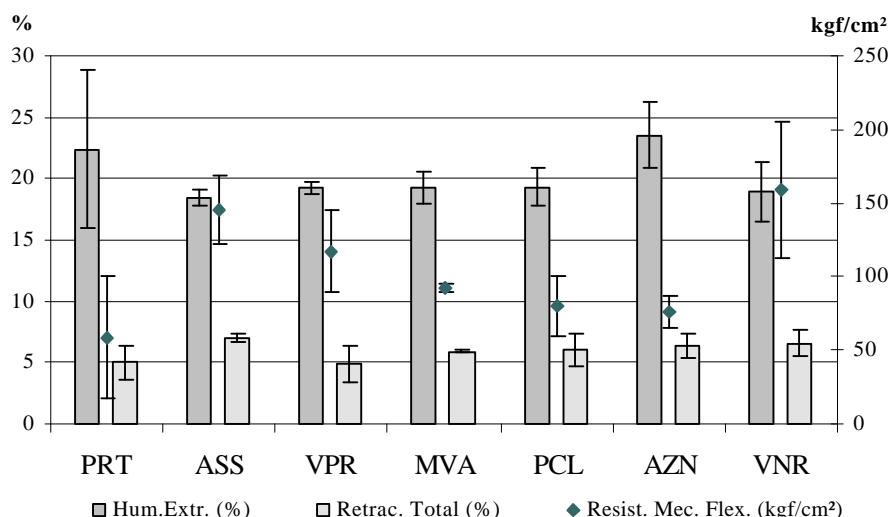


Figura 7.24 - Relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão das médias de conformação e após secagem a 110 °C das “Argilas de Tomar”, em condições normais

Os resultados médios da resistência mecânica à flexão mostram que as argilas dos barreiros de Asseiceira, Vale Preto e Vila Nova da Rainha são elevados (>100 kgf/cm<sup>2</sup>), verificando-se o valor médio mais baixo nas argilas do barreiro da Portela, apesar de

influenciado pelo reduzido valor de PRT1 (16,0 kgf/cm<sup>2</sup>), sendo os restantes considerados normais para este tipo de argilas.

### . Cozedura

Os resultados médios e respectivos desvios padrão das propriedades cerâmicas obtidas após cozedura das argilas da unidade “Argilas de Tomar” são apresentados conjuntamente, considerando as temperaturas de cozedura ensaiadas (875°, 950°, 1025° e 1100° C).

Desta forma, consideram-se primeiros os resultados médios e desvios padrão das médias da cozedura a 875° C, que são representados no quadro 7.28 e figura 7.25.

Quadro 7.28 – Valor médio das propriedades cerâmicas e desvios padrão das médias nas argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”, resultante da cozedura a 875° C com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)
PRT	5,7 ± 0,7	90,8 ± 55,2	21,1 ± 8,3
ASS	6,6 ± 1,0	175,7 ± 56,1	11,0 ± 1,2
VPR	4,7 ± 1,6	133,3 ± 50,7	14,4 ± 2,7
MVA	5,4 ± 0,4	153,0 ± 38,8	15,3 ± 0,1
PCL	7,8 ± 1,4	157,1 ± 77,5	13,9 ± 2,7
AZN	7,0 ± 0,9	122,4 ± 28,7	16,6 ± 0,6
VNR	6,4 ± 1,0	240,7 ± 74,0	11,6 ± 1,3

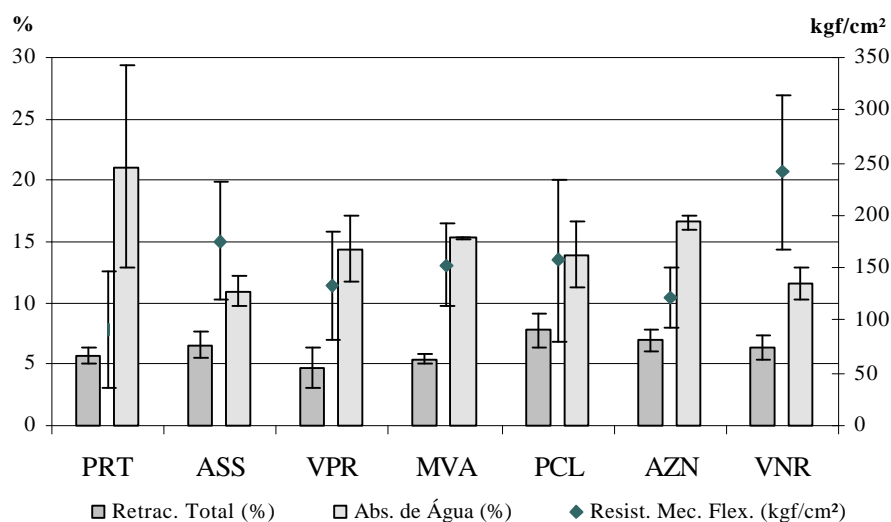


Figura 7.25 - Relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão das médias para argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” após cozedura a 875° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Os valores de retracção linear são intermédios, sendo menores nas argilas mais grosseiras, enquanto a absorção de água possui, a esta temperatura, valores relativamente

elevados, considerando a sua aplicabilidade nos materiais de cerâmica de construção de maior valor acrescentado como telha e tijoleira (cozidos normalmente a temperaturas superiores). No entanto, as médias dos valores de resistência mecânica à flexão são relevantes, variando entre 120 e 175 kgf/cm<sup>2</sup>, excepto para a média de PRT por influência dos valores muito baixos da argila PRT1 e para a médias dos valores de VNR, cujas argilas têm valores superiores ao máximo daquele intervalo. A generalidade dos desvios padrão é elevada, realçando o facto das argilas de cada barreiro terem propriedades diferentes, reforçando a necessidade da selectividade e controlo do desmonte, de forma a maximizar o proveito das suas propriedades.

Quadro 7.29 - Valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão nas médias para argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” após cozedura a 950° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
PRT	6,0 ± 0,7	159,5 ± 114,0	19,8 ± 7,6
ASS	7,1 ± 0,5	179,1 ± 43,8	10,9 ± 1,4
VPR	5,1 ± 1,6	159,5 ± 92,4	13,8 ± 3,2
MVA	5,8 ± 0,4	226,7 ± 0,04	13,9 ± 0,6
PCL	6,3 ± 1,8	178,9 ± 93,1	14,0 ± 2,9
AZN	8,0 ± 0,8	294,2 ± 89,7	14,5 ± 1,0
VNR	7,6 ± 0,7	343,7 ± 18,4	9,2 ± 1,1

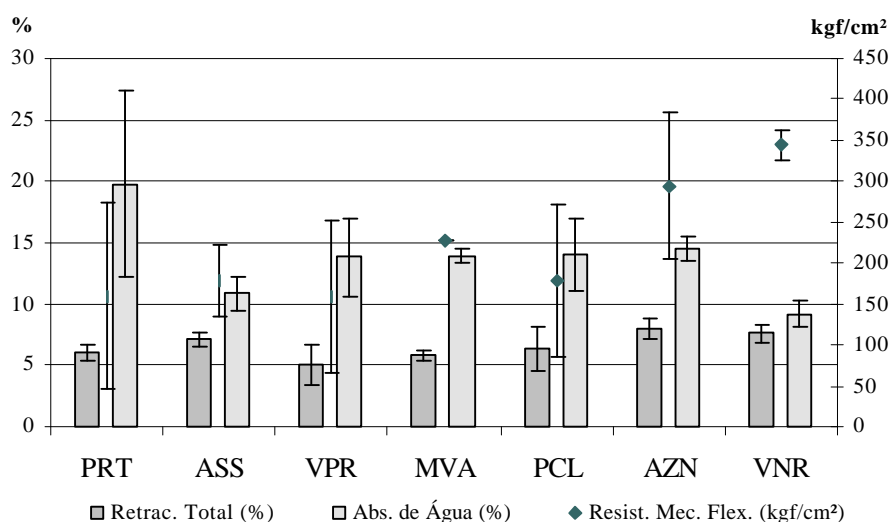


Figura 7.26 – Relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão nas médias para argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” após cozedura a 950° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Os valores médios e desvios padrão da média das propriedades cerâmicas observadas a 950° C são apresentadas no quadro 7.29 e na figura 7.26. A gama de valores médios da retracção linear é superior, assim como a resistência mecânica à flexão e respectivos desvios padrão. A absorção de água diminui ligeiramente, mas ainda para

valores insuficientemente interessantes para aplicação em telha e tijoleira (embora esta temperatura continue a ser baixa relativamente à temperatura média utilizada na indústria para cozer este tipo de materiais).

O valor médio das propriedades cerâmicas a 1025° C, quadro 7.29 e figura 7.26, indicam uma melhoria das propriedades relativamente às condições térmicas anteriores, com realce para os elevados valores de resistência mecânica à flexão e baixos valores de absorção de água, em especial nos provetes das argilas de Meia Via, Azinheira e Vila Nova da Rainha. Os desvios padrão observados em VPR e PCL indicam a existência de argilas cujas propriedades se aproximam das propriedades médias verificada naquelas argilas.

Quadro 7.30 – Valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão nas médias para argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” após cozedura a 1025° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de Água (%)
PRT	6,9 ± 0,8	189,8 ± 119,5	17,9 ± 7,6
ASS	8,0 ± 0,7	181,0 ± 33,6	10,0 ± 1,5
VPR	7,0 ± 2,0	219,1 ± 102,7	12,2 ± 3,4
MVA	8,6 ± 0,4	316,1 ± 16,2	8,6 ± 1,1
PCL	6,7 ± 2,4	194,3 ± 105,3	12,8 ± 3,6
AZN	10,7 ± 0,5	360,1 ± 89,6	8,2 ± 1,1
VNR	9,7 ± 1,4	393,9 ± 52,4	5,0 ± 2,1

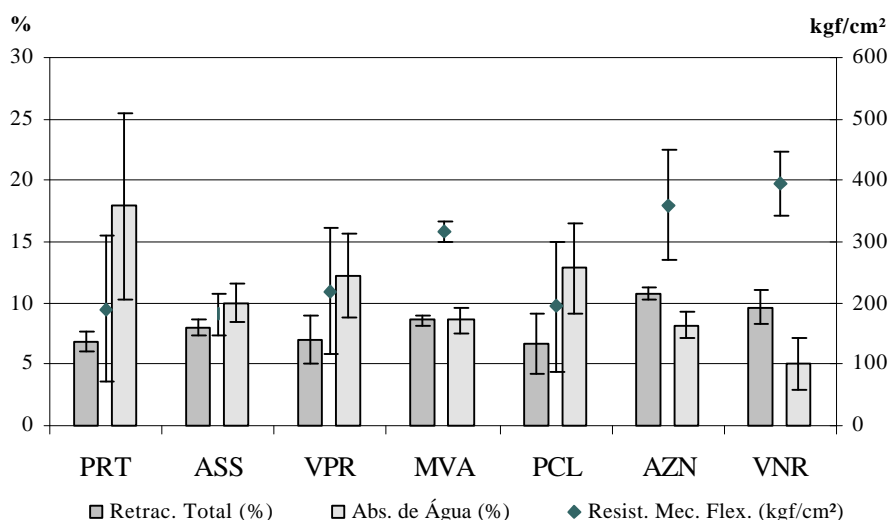


Figura 7.27 – Relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão para médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” após cozedura a 1025° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

A 1100° C, quadro 7.31 e figura 7.28, temperatura que, pelo menos em Portugal, não é atingida normalmente no fabrico de materiais de construção, os valores de retracção são mais elevados assim como a resistência mecânica à flexão e os respectivos desvios

padrão. A absorção de água desce para valores industriais mais interessantes, atingindo a gresificação nas argilas do barreiro da Azinheira e de Vila Nova da Rainha.

Quadro 7.31 – Valores médios das propriedades cerâmica e desvios padrão das médias das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” resultante da cozedura a 1100° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar

Argilas	Retracção Total (%)	Resistência Mecânica Flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Absorção de água (%)
PRT	10,2 ± 2,1	296,5 ± 105,9	7,3 ± 2,9
ASS	9,5 ± 0,9	205,0 ± 51,4	7,9 ± 2,0
VPR	8,5 ± 2,9	279,1 ± 151,6	8,8 ± 4,6
MVA	10,1 ± 1,0	350,1 ± 17,8	6,8 ± 1,6
PCL	9,8 ± 3,3	312,0 ± 179,4	7,0 ± 5,6
AZN	13,1 ± 0,5	451,3 ± 97,8	0,4 ± 0,3
VNR	11,8 ± 0,5	502,4 ± 19,8	1,5 ± 1,4

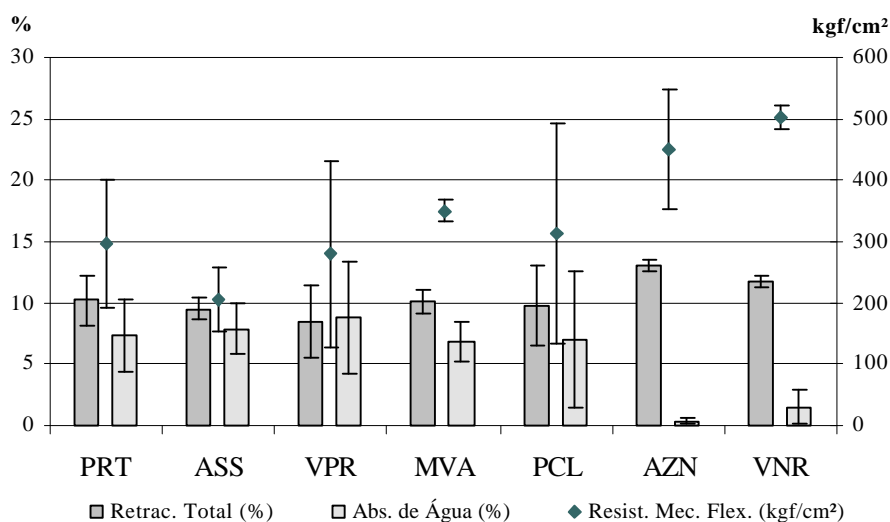


Figura 7.28 - Relação entre os valores médios das propriedades cerâmicas e desvios padrão das médias para argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” resultantes da cozedura a 1100° C, com rampa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de patamar.

Os provetes das argilas do barreiro de Vale Preto exibem a 875° C e 950° C, assim como os provetes das argilas PRT3 e ASS4 a 875° C, eflorescências coradas verde escuro, de sais de vanádio, de acordo com os maiores teores de V das evidências obtidas no EDS do SEM observado nestas argilas e, também, pelo seu pH ácido típico, que proporciona a precipitação destes sais com coloração esverdeada (Young, 1959; Dondi *et.al.*, 1997). As argilas do barreiro de Azinheira apresentam eflorescências brancas, que ocorrem até 1025° C, diminuindo a sua frequência com o aumento de temperatura, sendo do tipo gesso/anidrite e eventualmente também de syngenite(?). Em VNR1 ocorrem, também, eflorescências vestigiais destes tipos de sais, mas apenas na cozedura efectuada a 857° C.

#### 7.2.4. Propriedades cerâmicas após reabsorção de água depois da secagem

Os valores médios das médias das propriedades cerâmicas, exibidos pelos provetes sujeitos a reabsorção de água depois da secagem, são inferiores aos apresentados sem reabsorção, podendo apresentar perdas de resistência mecânica à flexão da ordem de 80 a 90%, para variações de peso entre 4,7% e 8,4% e expansão entre 0,12 e 0,57%. No entanto, após cozedura, as diferenças não são tão acentuadas, pelo menos para as argilas mais grosseiras onde as perdas oscilam entre 10 e 20%, embora se verifiquem perdas superiores a 50% nas argilas de granularidade mais fina, como no caso das argilas de Azinheira. Os valores da absorção de água e retracção após cozedura mostram, também, um aumento ligeiro por efeito da reabsorção de água após secagem.

#### 7.2.5. Apetência à expansão por humidade das argilas da unidade “Argilas de Tomar”

Atendendo ao exposto no ponto 7.1.5, a apetência à expansão por humidade nas argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar é indicado através da razão entre os óxidos apresentados no quadro 7.32 e figura 7.29.

Quadro 7. 32 -Razões entre óxidos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

Argilas	$(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$	$Al_2O_3/SiO_2$	$(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$
PRT1	0,14	0,42	0,10
PRT2	0,16	0,26	0,18
PRT3	0,17	0,38	0,42
ASS3	0,40	0,24	0,26
ASS4	0,45	0,21	0,31
ASS5	0,41	0,22	0,31
VPR1	0,24	0,21	0,35
VPR2	0,20	0,34	0,39
VPR3	0,23	0,26	0,38
MVA1	0,22	0,32	0,55
MVA2	0,19	0,33	1,31
PCL1	0,23	0,15	0,55
PCL3	0,20	0,28	0,60
AZN1	0,09	0,44	0,47
AZN2	0,12	0,38	0,44
AZN3	0,11	0,40	0,52
VNR1	0,17	0,34	0,43
VNR2	0,17	0,34	0,60
VNR3	0,19	0,30	0,72
VNR4	0,20	0,30	0,54

Assim, as argilas que apresentam menores valores relativamente à razão  $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$  são as argilas de Portela, Azinheira e Vila Nova da Rainha. As argilas apresentam maiores valores relativamente a  $Al_2O_3/SiO_2$  são as de Portela, Meia Via, Azinheira, Vila Nova da Rainha e VPR2 e as que exibem maiores valores da razão  $(CaO+MgO)/(Na_2O+K_2O)$  são as de Meia Via e dos barreiros do sector Sul da BTBT.



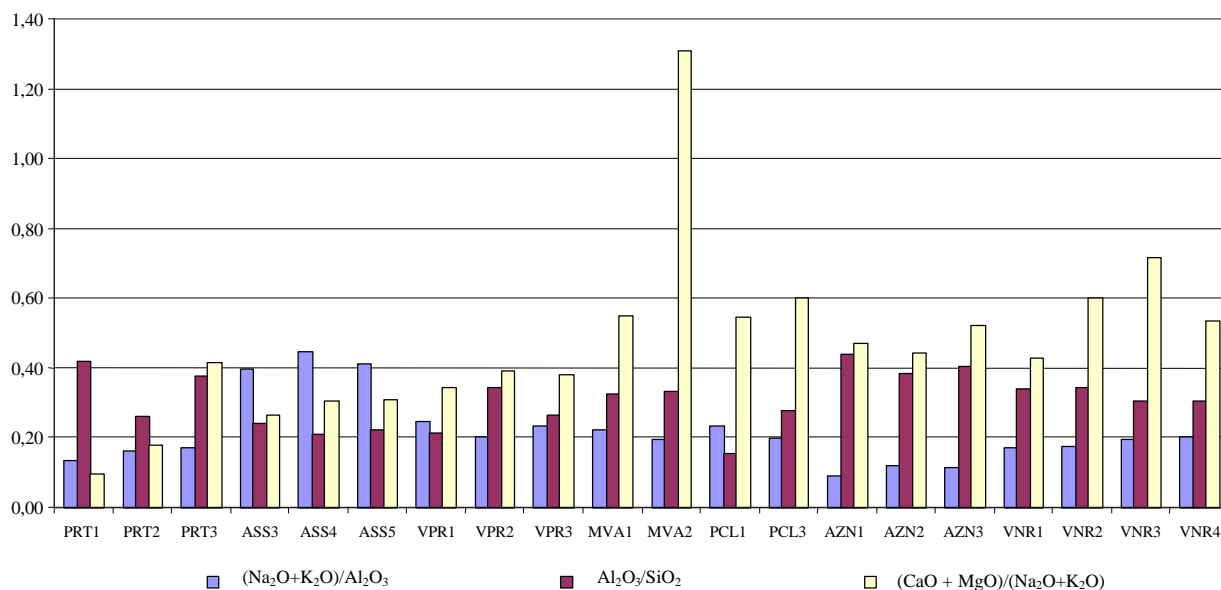


Figura 7.29 – Projecção das razões entre os óxidos das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

O resultado destes três rácios indica que as argilas do sector sul e de Meia Via (por influência dos carbonatos), são as que, potencialmente, deverão apresentar menos problemas de expansibilidade.

Relativamente à composição mineral verifica-se que estas argilas são essencialmente, ílíticas-esmectíticas, excepto as argilas da Portela (PRT1 e PRT2) e da Azinheira, que são cauliníticas-ílíticas. As argilas da Azinheira, apesar das expectativas da expansibilidade serem menores em função dos rácios obtidos com base na composição química, poderão apresentar efeitos importantes relativamente a este fenómeno em virtude da sua composição mineral, predominantemente caulinítica.

#### 7.2.6. Importância cerâmica das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”

As argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” possuem boas propriedades cerâmicas, apresentando distalmente maior “especialização” no que concerne à textura e, conseqüentemente, nas propriedades cerâmicas.

As argilas do sector norte da BTBT mostram apetência para serem usadas em sectores de produção de maior valor acrescentado, pois apresentam índices elevados de resistência mecânica à flexão em seco e em cozido. Contudo, os valores de absorção de água são algo elevados, embora possam diminuir com ciclos de cozedura mais lentos (como se observa na generalidade dos fornos utilizados na produção de cerâmicos de construção) ou lotadas com outras argilas que gresifiquem a temperaturas mais baixas. Verifica-se, também, nalgumas argilas deste sector, a ocorrência de eflorações de cor

verde resultantes da precipitação de sais de vanádio, que podem ser inibidas com a adição de percentagens reduzidas de dolomite (1 a 3%).

Relativamente às argilas do sector Sul da BTBT, elas apresentam também valores de resistência mecânica elevados, tanto em seco como em cozido, a que também se associam baixos valores de absorção de água, especialmente nas argilas de Vila Nova da Rainha e Azinheira. As argilas de Azinheira são, no entanto, penalizadas, por exibirem eflorescências de gesso/anidrite e syngenite(?) e “coração negro” para temperaturas de cozedura mais baixa.

As argilas de Vila Nova da Rainha, em virtude das propriedades cerâmicas que apresentam, permitem potenciar a sua utilização no fabrico de revestimentos prensados. As propriedades cerâmicas observadas em corpos de prova prensados destas argilas, conformados com pressão de 250 kgf/cm<sup>2</sup>, humidade de conformação média de 5,9% e expansão após prensagem de 0,33%, são as apresentadas no quadro 7.33.

*Quadro 7.33 –Valores das médias das propriedades cerâmicas de provetes das argilas de Vila Nova da Rainha conformados por prensagem com pressão de 250 kgf/cm<sup>2</sup> e humidade de prensagem de 5,9%, cozidos em forno de rolos num ciclo rápido de 1 hora.*

<i>Argilas</i>	<i>Retracção Parcial (%)</i>	<i>Resistência Mecânica Flexão (kgf/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Absorção de água (%)</i>
Seco (110°C)	0,04 ± 0,04	72 ± 6	-
1100° C	5,7 ± 0,9	347 ± 53	5,0 ± 0,4
1125° C	6,5 ± 0,9	459 ± 17	3,4 ± 0,4
1150° C	7,2 ± 0,9	456 ± 39	1,9 ± 0,5

Verifica-se que os valores das propriedades cerâmicas, obtidas em corpos de prova conformados por prensagem e cozidos com ciclo rápido, não se afastam significativamente dos valores obtidos em corpos de prova conformados por extrusão e cozidos com ciclos mais lentos.

### **7.2.7. Relação entre a génese e a variabilidade das “Argilas de Tomar”**

As “Argilas de Tomar”, no sector norte da BTBT, resultaram, segundo Barbosa (1995), da decantação de sedimentos lutíticos, que podem corresponder a pequenas zonas pantanosas resguardadas da planície aluvial, a partir de pequenos lagos. A alimentação desta unidade procederia de Nordeste, de natureza essencialmente silico-aluminosa. As fácies mais carbonatadas desta unidade, observadas na zona mais ocidental da bacia, teriam origem nos calcários liássicos posicionados a Noroeste e Oeste desta zona.

O cortejo dos minerais argilosos deste sector confirma o modelo apontado, observando-se que as argilas do barreiro da Portela são mais caulíníticas, evoluindo para um pólo mais ílítico nos barreiros de Asseiceira e Meia Via, que evidenciam a presença, ainda que reduzida, de fácies carbonatada, e no barreiro de Vale Preto. A variação da

associação dos minerais argilosos neste subsector e o maior conteúdo em fracção siltosa, indica uma génese mecânica (detrítica) relativamente proximal, sendo a génese das esmectites presentes resultante quer de processos agradativos, a partir de argilas pré-existentes, quer da presença de cálcio em solução proveniente da lavagem dos calcários.

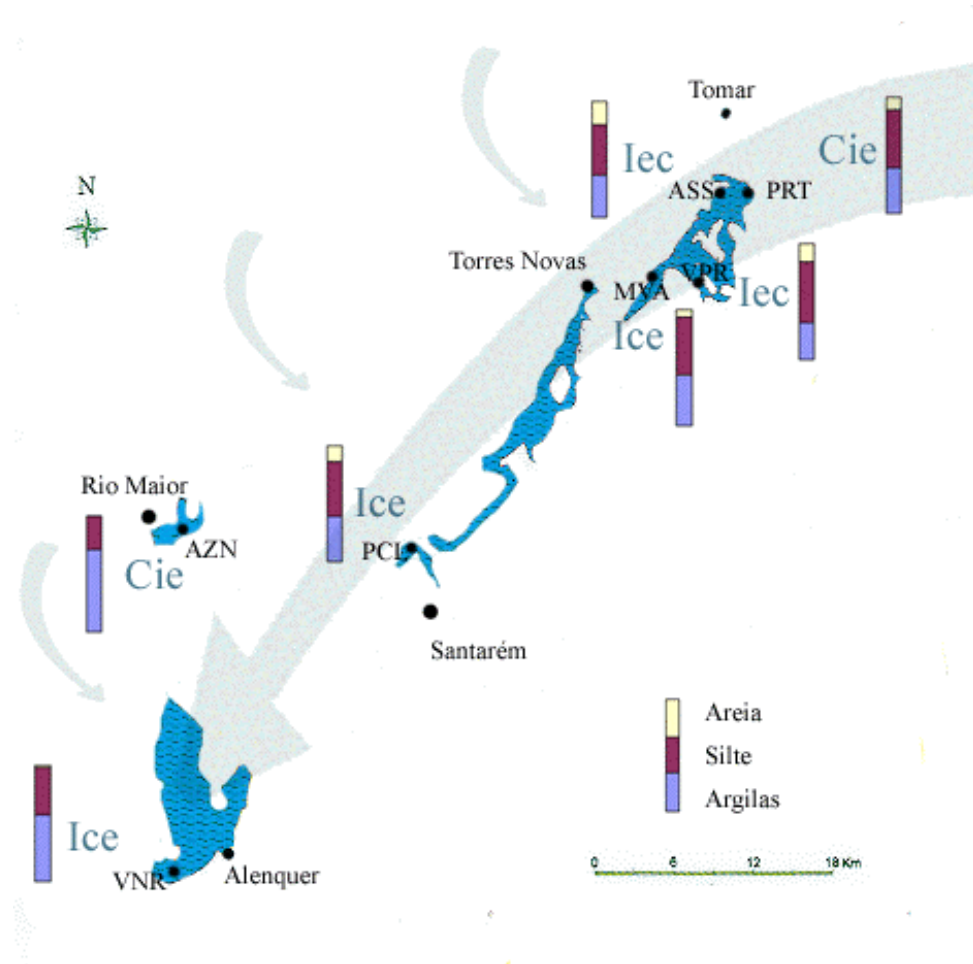


Figura 7. 30 - Variação espacial da relação do tamanho do grão e dos minerais argilosos das argilas da unidade litoestratigráfica "Argilas de Tomar" . I – ilite, C – caulinite e E – esmectite e interestratificados 10 – 14 Å.

No sector sul, pelas movimentações tectónicas das quais resultaram a subsidência deste sector que ficou ao abrigo das oscilações eustáticas, definiu-se um sistema fechado (endorreico), gerando condições de deposição lacustre/palustre que originaram a formação dos calcários de Almoester. Localmente ter-se-ão formado zonas de drenagem mais aberta, mas resguardadas de forma semelhante à observada no sector norte Barbosa (1995). O cortejo dos minerais argilosos é, deste modo, similar ao observado no sector norte, registando-se um ligeiro enriquecimento em esmectite nos barreiros de Ponte Celeiro e Vila Nova da Rainha, assim como um ligeiro aumento da fracção argilosa, reforçando a ideia de sedimentos em posição mais distal mas sem diferenciação significativa.

As argilas do barreiro de Azinheira são diferentes, apresentando quantidades significativas de caulinite na fracção argilosa (62%), que representa 70% da sua composição textural. Este facto pode estar, de alguma forma, relacionado com a proximidade do depósito das areias especiais de Rio Maior, apesar de mais tardios, mas cujo advento da sua formação poderá ter influenciado a composição mineral mais caulínifera destas argilas.

A concordância entre a textura, no que respeita à fracção  $< 2 \mu\text{m}$ , e a composição mineralógica está projectada na figura 7.23, que relaciona espacialmente as tendências dos respectivos parâmetros.

Genericamente a acreção de sedimentos silico-aluminosos faz-se de Nordeste para Sul, figura 7.30. As fácies mais carbonatadas formam-se por influência (lavagem), dos calcários do MCE, situados a Noroeste e a Oeste.



<b>8. CONCLUSÕES.....</b>	<b>347</b>
8.1. ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE AVEIRO” .....	347
8.2. ARGILAS DA UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA “ARGILAS DE TOMAR” .....	348
8.3. PERSPECTIVAS DE ESTUDO E DESENVOLVIMENTO .....	350

## 8. Conclusões

A análise e interpretação dos resultados da investigação realizada, permitem tecer as considerações gerais para que seguidamente se sintetizam, relativas às argilas das unidades litoestratigráficas estudadas.

### 8.1. Argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro”

#### *Características texturais e composicionais:*

- Possuem um tamanho médio de grão reduzido e, conseqüentemente, elevada superfície específica;
- a composição mineral é essencialmente constituída por quartzo e filossilicatos, predominantemente dos tipos ilite e esmectite, com esmectite mais abundante para sul;
- a cristalinidade da ilite e da esmectite é fraca;
- a composição química, atendendo à tipologia destas argilas, revela teores elevados em elementos alcalino-terrosos;
- ocorrem com alguma frequência, no seio destas argilas, carbonatos (geralmente dolomite) em níveis preferenciais ou disseminados;
- o teor de flúor é, também, relativamente elevado, especialmente nas argilas dos barreiros situados mais a Sul na área onde ocorre a unidade litoestratigráfica;
- o pH é, tipicamente, alcalino;

#### *Transformações cerâmicas:*

- os baixos pontos críticos das curvas de secagem traduzem dificuldades de remoção da água;
- o final da remoção da água adsorvida e “zeolítica” verifica-se a temperaturas relativamente elevadas;
- a desidroxilação dos minerais argilosos acontece a temperatura relativamente baixa;
- o início da sinterização ocorre, também, a temperaturas relativamente baixas;

#### *Propriedades cerâmicas:*

- os valores dos limites de consistência são elevados, revelando a sua alta plasticidade;

- para a conformação plástica, necessitam de uma quantidade relativamente elevada de água;
- possuem elevada retracção linear e boa resistência mecânica à flexão em seco;
- na cozedura a retracção linear é acentuada, com elevadas resistências mecânicas à flexão, quando a cozedura é realizada em ciclos lentos e a temperaturas baixas (800° - 875° C);
- para mais altas temperaturas de cozedura e ciclos mais rápidos, mostram apetência para entrar em sobrecozedura;
- proporcionam a formação de eflorescências, de amplitude vestigial a média, nas temperaturas de cozedura mais baixas;
- têm forte sensibilidade à reabsorção de água após secagem, registando perdas consideráveis nas suas propriedades cerâmicas;
- apresentam indícios de forte apetência à expansão por humidade;

As características apontadas para as argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Aveiro” são menos dispare e mais específicas quanto mais para sul da área considerada se situarem.

## **8.2. Argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar”**

### ***Características texturais e composicionais:***

- o tamanho médio de grão é maior nos barreiros do sector norte, relativamente aos situados mais a Sul;
- a composição mineral é essencialmente constituída por quartzo e filossilicatos, dos quais os mais importantes são ilite/moscovite, ocorrendo subsidiariamente esmectite e caulinite (mais esmectíticas para Sul);
- a cristalinidade da ilite é, relativamente, alta;
- atendendo à tipologia das argilas, a composição química revela teores relativamente baixos de elementos alcalino-terrosos, embora se verifique o seu incremento para ocidente;
- o teor de vanádio é relativamente elevado nas argilas dos barreiros do sector norte, podendo a baixas temperaturas de cozedura ocasionar eflorescências coradas verdes e amarelas;



- o teor de flúor apresenta um valor médio para o tipologia destas argilas, sendo ligeiramente mais elevado nas argilas do sector norte;
- o pH é, tipicamente, ácido;
- os valores da superfície específica aparente são medianos (em relação e dependência com a mineralogia e tamanho do grão);

***Transformações cerâmicas:***

- os pontos críticos das curvas de secagem são médios, apresentando valores mais baixos nas argilas do sector sul;
- a remoção da água adsorvida e “zeolítica” origina perdas de massa intermédias;
- a desidroxilação dos minerais argilosos ocorre a temperaturas baixas a intermédias;
- o início da sinterização verifica-se a partir de 840° C;
- acima de 850° C ocorre vestígios de uma fase cristalina intermédia do tipo espinela;
- aproximadamente a 1000° C e com crescimento até, pelo menos, 1174° C, ocorre a nucleação da fase mulite;
- o desaparecimento das micas verifica-se a partir de 1025° C;
- os feldspatos diminuem até 1175° C, verificando-se um aumento paralelo de hematite;
- a partir de 1100° C forma-se a fase  $\gamma$ -alumina.

***Propriedades cerâmicas:***

- os valores dos limites de consistência são médios, revelando uma plasticidade intermédia;
- a quantidade de água necessária, para a conformação plástica, é normal;
- revelam valores médios de retracção linear e resistência mecânica à flexão em seco;
- possuem, em cozido, índices médios de retracção linear e elevados de resistência mecânica à flexão e de absorção de água, para cozeduras a baixas temperaturas (800° a 950° C)

- nas temperaturas de cozedura mais altas (>1000° C), revelam valores elevados a muito elevados de retracção linear bem como de resistência mecânica à flexão e baixos a muito baixos de água de absorção;
- a sensibilidade à reabsorção de água após secagem, assim como a consequente perda das suas propriedades cerâmicas, são médias;
- a apetência para eventuais problemas de expansão por humidade é média.

As características das argilas da unidade litoestratigráfica “Argilas de Tomar” apresentam maior variabilidade no sector norte, enquanto para Sul são menos dispares e mais específicas.

Comparativamente com as argilas da unidade “Argilas de Aveiro”, a variabilidade geral das características das argilas da unidade “Argilas de Tomar” é superior, tendo em consideração quer a extensão da área de ocorrência e afloramento das duas unidades quer a especificidade das suas propriedades cerâmicas.

Assim, enquanto as argilas da unidade “Argilas de Aveiro” possuem relevantes propriedades cerâmicas para e após lotação com outras matérias primas, as argilas da unidade “Argilas de Tomar” possuem propriedades cerâmicas menos específicas mas mais abrangentes para a indústria cerâmica de construção. A variabilidade acima referida para estas argilas permitem perspectivar, além da sua utilização nos sectores cerâmicos tradicionais, a sua adequação para produtos de maior valor acrescentado, tais como a telha, tijoleira, tijolo face à vista, tijolo portante (furação vertical) ou “paver”.

### **8.3. Perspectivas de estudo e desenvolvimento**

São vastas as perspectivas futuras, relativamente ao estudo e desenvolvimento no domínio dos materiais utilizados na indústria cerâmica, cuja incidência deverá abranger e contemplar várias vertentes.

Entende-se que uma acção prioritária consistirá no levantamento das características e propriedades cerâmicas das argilas da Bacia Terciária do Baixo Tejo, alargando a área agora investigada para a margem esquerda do Tejo, e promover o conhecimento cerâmico das “Argilas de Taveiro” para níveis similares aos existentes para as correlativas “Argilas e Aveiro”.

Outro campo de actuação que se julga importante, para a região de Tomar, incidirá na realização de estudos que perspectivem a adequabilidade das “Argilas e Tomar” em novos produtos cerâmicos de maior valor acrescentado e, também, na possível utilização cerâmica de outros recursos minerais regionais.

Uma problemática que exige um estudo detalhado e urgente, tendente à compreensão, atenuação e propostas de resolução do fenómeno, é o da expansão por humidade que afecta os materiais cerâmicos de construção, com particular incidência na abobadilha, tijoleira e tijolo face à vista, em virtude deste efeito progredir com o tempo e, em muitos casos, se manifestar apenas depois dos materiais serem colocados em obra.

Relativamente às técnicas de análise e ensaio, é aconselhável a construção de equipamentos que permitam controlar a fase de secagem, por constituir uma das fases do processo cerâmico mais sensíveis. Estes equipamentos deverão monitorizar a curva de secagem, em processo contínuo e automático, permitindo a avaliação das diferentes condições termodinâmicas.

Finalmente, outra área de intervenção a considerar consiste no desenvolvimento e implementação de métodos expeditos de ensaio, que permitam o controlo na recepção das matérias primas cerâmicas, dos lotes constituídos e das pastas industriais, no sentido de privilegiar a sua homogeneidade, constância de características, qualidade e adequação aos produtos fabricados.



<b>9 . BIBLIOGRAFIA:</b> .....	<b>353</b>
--------------------------------	------------

## 9 . Bibliografia:

- Alarcão, J. (1975). *La Céramique Commune. Locale et Régional*, Paris (Fouilles de Conimbriga, V).
- Alarcão, J. (1984). *O Domínio Romano em Portugal*, Lisboa.
- Alegria, J. (1998). Construir em terra no limiar do séc.XXI: no convencionalismo ou humanismo?. Técnicas tradicionais de construção-diálogos de edificação, *Centro Regional de Artes Tradicionais, CRAT*, pp. 162-165.
- Almeida, M.I.A.; Frade, P.L.P. e Correia, A.M.S. (1999). Caracterização ambiental da indústria cerâmica. 6ª Conferência Nacional sobre qualidade Ambiente, *Faculdade de Ciências e tecnologia da Univ. Nova de Lisboa*, pp. 415 – 424.
- Antunes, M. T. (1964). Présence du genre *Palaeotherium Cuv* (Equoidea, Mammalia) dans les argiles de Côja (Arganil). Considérations sur l'âge et l'extension des formations eocènes au Portugal. *Rev. Fac. Ciências de Lisboa, 2ª série, C- Ciências Naturais, Lisboa, XIII*, pp. 103-122.
- Antunes, M. T. (1979). Ensaio de síntese crítica acerca do Cretácico terminal e do Peleogénico de Portugal. *Ciências da Terra (UNL)*, 5, pp. 145-173.
- Antunes, M.T. e Pais, J. (1978). Notas sobre o depósito de Taveiro. Estratigrafia, Paleontologia, Idade, Paleoecologia. *Ciências da Terra (UNL)*, 4, pp. 109-128.
- Antunes, J.; Martins, N.; Silva, J. Almeida, F.; Rocha, F. e Gomes, C. (1998). Bentonites do Porto Santo: prospecção geoelectrica e propriedades. *V Congresso Nacional de Geologia*, Lisboa .
- Alviset, L. (1967). L'aptitude au séchage des argiles et des pâtes – phénomènes diffusion de l'eau. *Ind. Ceram.*, pp. 524 – 535.
- Armenteros, J. P. (1996). *Mineralogia Y Propiedades Ceramicas de Pizarras Paleozoicas de Ciudad Real*. Tesis Doct., não publicada, Univ. Compl. de Madrid. 327 p..
- Arnold, D. E. (1985). *Ceramic theory and cultural process. New Studies in Archaeology*, Cambridge University Press. 268 p..
- Arroteia, J.C. (1998). *Aveiro: Aspectos geográficos e do desenvolvimento urbano*. Universidade de Aveiro. 117p..
- ASTM C326/82 (1982). Standard test method for drying and firing shrinkages of ceramic whiteware clays. (Reapproved 1992).
- ASTM C371/89 (1989). Standard test method for wire-cloth sieve analysis of nonplastic ceramic powder. (Reapproved 1994).
- ASTM C674/88 (1988). Standard test methods for flexural properties of ceramic whiteware material. (Reapproved 1994).
- ASTM C689/93 (1993). Standard test method for modulus of rupture of unfired clays.
- Atterberg, A. (1911). Über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Tone. *Intern. Mitt. Bodenkunde*, 1, pp. 13 – 14.
- Azevêdo, M.T.M. (1991). Areias e Argilas da Península de Setúbal Caracterização e Interesse Económico. *Geonovas*, nºesp. 2, pp. 78 - 83.
- Azeredo, A. & Carvalho, A. M. G. (1986) - Novos elementos sobre o "Paleogénico" carbonatado dos arredores de Lisboa. *Com. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 72 (1-2), pp. 111-118.
- Azevêdo, T. M. (1991) - Essai de reconstitution paléogéographique du Bassin de Lisbonne au Paléogène. *Mem. e Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra*, 112, pp. 525-564.

- Azevêdo, T. M. & Pimentel, N.L. (1995) - Dados para a discussão da génese da Bacia do Tejo-Sado no Paleogénico. *Actas do IV Cong. Nac. Geologia, Mem. do Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Porto*, 4, pp. 897-902.
- Bailey S.W. (1980a). Summary of recommendation of AIPEA Nomenclature Committee. *Clay Minerals* 15, 85 - 93.
- Bailey S.W. (1980b). Structures of layer silicates. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Eds, G.W. Brindlay and G. Brown. *Mineralogical Society, London*, Chp.1, pp.1 - 124.
- Bailey S.W. (1982). Nomenclature for regular interstratifications. *Clay Minerals* 17, pp. 243 - 248.
- Bain, J.A. (1971). A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays. *Clay Minerals*, 9, pp. 1-17.
- Bain, J.A. (1986). Composition and properties of clays in various fields of ceramics. Part1. Cfi/Ber. DKG, 11 - 12, pp. 536 - 538.
- Barbosa, B. (1981). Carta Geológica de Portugal, 1/50000. Notícia explicativa da Folha 16-C, Vagos. *Serv. Geol. Portugal*, 60 p., Lisboa.
- Barbosa, B. (1985). Os sedimentos da coluna cretácica de Aveiro - Vagos. Análise da evolução granulométrica, mineralógica e química aplicada às argilas para fins cerâmicos. *Est., Not. E Trabb., D.G.G.M.* t.17, pp. 99-104.
- Barbosa, B. (1995). *Alostratigrafia e litostratigrafia das unidades continentais da Bacia Terciária do Baixo Tejo - Relações com o Eustatismo e a tectónica*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor, não publicada, Univ. de Lisboa, 252 p., Lisboa.
- Barbosa, B. e Nascimento, C. A. (1991). Caulinos e Argilas da Bacia de Alvarães. *Geonovas*, nºesp. 2, pp. 28 - 32.
- Barbosa, B. e Reis, R.B.P. (1989). Litostratigrafia e modelo deposicional dos sedimentos aluviais do Neogénico Superior da Bacia do Tejo (Tomar-Lavre) Portugal. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 75, pp. 89-97.
- Barbosa, B. e Reis, R.B.P. (1991). Um modelo aluvial húmido em depósitos pliocénicos da Bacia do Baixo Tejo (Portugal). Resumo. *I Congreso del Grupo Español del Terciário, Vic.(Barcelona)*, pp. 32-35.
- Bernardes, C.A. (1986). *A sedimentologia de depósitos do Cretácico superior entre Aveiro e Mira (Portugal)*. Monografia para apresentação de provas de aptidão científica e capacidade pedagógica. Univ. Aveiro. P. 62, Aveiro
- Bernardes, C.A. e Corrochano, A. (1987). A sedimentação da "Formação Arenito e Argilas de Aveiro" - Cretácico superior, Bacia Ocidental Portuguesa. *Geociências, Rev. Univ. Aveiro*. Vol.2 fasc. 1-2, pp. 9 - 26.
- Bigot, A. (1921). Retrait au séchage des kaolins et des argiles. *Compt rendus de l'Académie des Sciences*, 21.
- Bloor, E.C. (1957). Plasticity: a critical survey. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 56, pp. 423 - 481.
- Boillot, G & Malod, J. (1988). The North and North-West Spanish Continental Margin: a review. *Rev. Soc. Geol. Espanha*, 1, pp. 295 - 316.
- Bourry, E. (1897). *Traité des Industries Céramiques*". Encyclopédie Industrielle. Gauthier-Villars et Fils, Imprimeurs-Libraires. Paris, p. 755.
- Bowman, R. (1993). The Importance of the Kinetics of Moisture Expansion. *Ceramica Acta*, vol.5, nº 4-5, pp.37 - 60.

- Bowman, R. (1996). Improving the accuracy of moisture expansion determinations. *Industrial Ceramics*, vol. 16, nº2, pp. 89-93.
- Braga, M.O.T.O. e Seabra, A.V. (1967). Características físico-químicas e tecnológicas de argilas utilizadas na indústria cerâmica nacional. *Técnica*, nº 373, vol. xxx, pp. 1 – 34.
- Brindley, G.W. (1980). Order-Disorder in Clay Minerals Structures. In *Crystal Structures of Clay Minerals and X-ray Identification*. Ed. G.W. Brindley and G. Brown. Mineralogical Society, Monograph 5, Chap. 2, pp. 125 – 196.
- Brindley, G.W. e Nakahira, M. (1958). New concepts of the transformation sequence of Kaolinite to mullite. *Nature*, 1888, 1333.
- Brindley, G.W. e Nakahira, M. (1959). The Kaolinite-mullite reaction series: I, Survey outstanding problems. II, Metakaoline. III, The high – temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311 – 324.
- Brindley, G.W. e Lemaitre, J. (1987). Thermal, Oxidation and Reduction Reaction of Clay Minerals. In *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Ed A.C.D. Newman. Mineralogical Society, Monograph 6, Chap. 7, pp. 319 – 370.
- Brownell, W.E. (1976). Black Core in Structural Clay Products. *J. Am. Ceram. Soc.* 40,6, pp. 179 – 187.
- Brownell, W.E. (1976). *Structural Clay Products*. Applied Mineralogy 9, Springer-Verlag. p.231.
- BS 3406 (1984). British Standard Methods for Determination of particle size distribution. Part 2. Recommendation for gravitacional liquid sedimentation methods for powders and suspensions.
- BS 3921 (1985). British Standard Methods for Clay Bricks.
- Boucher, P.S. (1987). Accelerated unrestrained moisture expansion of unglaze split tiles. *Journal of Australian Ceram. Soc.*, vol. 23, nº1, pp.27-36.
- Boust, D. e Privé, P. (1984) “Mesure des surfaces spécifiques de sédiments marins par la méthode au bleu de méthilène”, *Bull. Liaison Lobo P. et Ch.*, 134, pp. 59-66.
- Cabral, J.M.L.C. (1993). *Neotectónica de Portugal Continental*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor, não publicada, Univ. de Lisboa, 435 p., Lisboa.
- Caillere, S. (1963). *Mineralogie des argiles*. Masson. Paris.
- Calvet, R e Prost, R. (1971). Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 175 – 186.
- Carrington da Costa, J. (1937). O Neocretácico da Beira Litoral. *Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciências do Porto*, 1ª série, 5, 34 pp.
- Carvalho, A. M. G. (1968). Contribuição para o conhecimento geológico da Bacia Terciária do Tejo. *Mem. Serv. Geol. de Port.* Nº15, 210 p. Lisboa.
- Carvalho, A.M.G. (1969). Sobre a existência de Atapulgitite em Portugal. Sua utilização como matéria-prima. *Estudos. Not. e Trab. Ser. Fom. Min.*, XVII (3/4), pp 297 – 307.
- Carvalho, A.G. e Pereira, V.B. (1973). Areias de Rio Maior. Aspectos geológico-económicos. *Est. Not. Trab. Serv. Fom. Min.*, XXII (1-2), p. 87.
- Carvalho, A.G.; Ribeiro, A. e Cabral, J. (1983-85). Evolução Paleogeográfica da Bacia Cenozóica do Tejo-Sado. *Bol. Soc. Geol. Portugal*, XXIV, pp. 209 – 212.
- Casagrande, A. (1932). Research on the Atterberg limits of soils. *Public Roads*, 13 (8).



- Choffat, P. (1887). Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado. *Com. Trab. Geol. Portugal*, 1, pp.222 – 312.
- Choffat, P. (1900). Recueil de monographies stratigraphiques sur le system crétacique du Portugal. Deuxième étude: Le Crétacique supérieur au Nord du Tage. *Mem. Dir. Serv. Geol. Portugal*, pp. 201 – 287.
- Colaci, V. (1998). Tecnologia perla riduzione dell’impatto ambientale. *L’industria dei laterizi*, 54, pp. 407 – 418.
- Conde, L. N. (1984). Excursão geológica na região de Ferreira do Zêzere – Abrantes. *Roteiro*, in. *VI Reunião G.O.M.*, Coimbra.
- Conde, L.N. e Andrade, R.S. (1976). Portugal – Sistema de Fracturas obtidas a partir de imagens dos satélites Erts-1 e Erts-2. Esc.1/500.000. *Ed autores*.
- Coroado, J.F. e Cabral, J.M.P. (1995) “Caracterização Química de Cerâmicas Arqueológicas”, *Actas do 1º Congresso de Arqueologia Peninsular*, Vol.7, pp. 531 - 538, Porto.
- Coroado, J.F.; Rocha, F.T.; Marques, J.C. e Gomes, C.G. (1996) “Argila de Aveiro (Portugal) Appraisal of Their Ceramic Properties” *In: Advances in Clay Minerals*, M. Ortega Huertas, A. Lopez Galindo & I. Palomo Delgado (eds.), Univ. Granada, pp. 204 - 206, Granada;
- Coroado, J.F.; Marques, J.C.; Rocha, F.T.; e Gomes, C.G. (1998a) “Characterisation and Ceramic Properties of Bustos Clay (Aveiro – Portugal)” *Proceedings of 2nd Mediterranean Clay Meeting*, Aveiro, Vol.2, pp.375-380;
- Coroado, J.F.; Amado, A. O.; Marques, J.C.(1998b) “The Reuse of Papermaking Sludge in Ceramic Industry” ” *Proceedings of 2nd Mediterranean Clay Meeting*, Aveiro, Vol. 2, pp. 389-394;
- Coroado, J.F.; Marques, J.C.; Rocha, F.T.; e Gomes, C.G. (1999). Utilização do Azul de Metileno no controlo de recepção de matérias primas cerâmicas argilosas, *Proceedings Materiais 99*, vol.2 , pp.197 – 202, Guimarães.
- Coroado, J.F.; Marques, J.C.; Gomes, C.F. e Rocha, F.T. (2000). Behaviour of illitic smectitic ceramic bodies during the drying stage of the ceramic process effect of water reabsorption on technological properties. *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Latin American Clay Conference*, Vol II, pp. 282 – 289.
- Cuenca, M.O.R.; Ciriani, A.L. e López, J.M.G. (1993). Estudio mineralógico y evaluación de la aplicación cerámica de las arcillas miocenas de la zona de Muel (Provincia de Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 16 pp. 33-49.
- Cunha, P.P. (1992). *Estratigrafia e Sedimentologia dos depósitos do Cretácico Superior e Terciário de Portugal Central, a leste de Coimbra*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Univ. Coimbra. Centro de Geociências da Universidade de Coimbra (INIC). Policopiado, 262p.
- Cunha, P.P. (1996). Unidades litostratigráficas do Terciário da Beira Baixa (Portugal). *Comun. Inst. Geol. e Mineiro* t. 82, pp. 87-130.
- Cunha, P.P. e Reis, R.P.B.P. (1995). Cretaceous sedimentary and tectonic evolution of the northern sector of the Lusitanian Basin. *Cretaceous Research*, 16, pp.155 – 170.
- Crook, D.N.; Clarke, L.N. e Do (1996 naldson, R. (1984). A study of fired kaolinite-Muscovite-Quartz Bodies:II. Scanning electron microscopy, acoustic emission and moisture expansion. *Journal of Australian Ceramic Society*, vol.20, nº1, 13 – 19.
- Davey, N. (1961). *A History of Building Materials*. Phoenix House Publications, 260 p. London,
- Davis, J.C. (1986) *Statistics and Data Analysis in Geology*", John Wiley & Sons, Second Edition, 646 p., New-York.
- Dehne, G. (1987). Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition on raw material. *Applied Clay Science*, 2, pp. 1-9.

- Dethier, J. (1987). *Arquitectura de terra, ou o futuro de uma tradição milenar. Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa.
- Dias, M.I. (1998). *Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Argilas Especiais de Bacias Terciárias Portuguesas*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Universidade de Lisboa, policopada, 333 p..
- DIN 4022-1 (1987). Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels, Deutsche Norm.
- DIN 51006 (1990). Principles of thermogravimetry. Deutsche Norm.
- DIN 51007 (1994). General principles of differential thermal analysis. Deutsche Norm.
- DIN 51045 (1989). Determination of the thermal expansion of soils principles. Deutsche Norm.
- Dondi, M. (1999). Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy), Geology, composition and technological properties. *Applied Clay Science*, 15, pp. 337 – 366.
- Dondi, M.; Fabbri, B. e Guarini, G. (1996). Grain size distribution of the Italian raw materials for structural clay products: a reappraisal of Winkler's diagram. *En Advances in Clays Minerals*. Spanish-Italian meeting on Clay Minerals, (M. Ortega, A. López-Galindo, I. Palomo, eds.), pp. 214-216.
- Dondi, M.; Fabbri, B.; Guarini, G.; Marsigli, M. & C. (1997). Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 36 (6), pp. 619-629
- Dondi, M.; Fabbri, B. e Mingazzini C. (1997). Mobilisation of Chromium and Vanadium during firing of structural clay products. *Ziegelindustrie Int.*, 50 (10) pp. 685-696.
- Elias, X. (1980). The formation and consequences of Black Core in Ceramic Ware. *Interceram*, nº 3, pp.380 – 384.
- Escardino, A.; Jarque, J.C.; Moreno, A. e Torre, J. (1988). Secado de Materiales Cerámicos (I) Consideraciones generales. Isoterma de equilibrio. *Tecnica Ceramica*, 185, pp. 452 – 462.
- Fabbri, B. e Dondi, M. (1995). *La prodizione del laterizio in Italia*. Faenza Editrice, Itália, p.160.
- Fabbri, B.; Fiori, C. e Ravaglioli, A. (1989a). *Materie Prime Ceramiche – studi, ricerche e tecnologi in Italia*. Vol.I, Biblioteca Tecnica Ceramica; Faenza Editrice, p.321.
- Fabbri, B.; Fiori, C. e Ravaglioli, A. (1989b). *Materie Prime Ceramiche – tecniche analitiche e indagini di laboratorio*. Vol.II, Biblioteca Tecnica Ceramica; Faenza Editrice, p.532.
- Fabbri, B.; Fiori, C. e Ravaglioli, A. (1989c). *Materie Prime Ceramiche – argilie, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali*. Vol.III, Biblioteca Tecnica Ceramica; Faenza Editrice, p.392.
- Ferraz, E.; Gomes, C; Rocha, F.; Marques, J. e Coroado, J. (2000 a). Distinct Kaolin grade, identification and ceramic properties, in the Alvarães sedimentary kaolin deposit (Portugal): implications on exploitations and application. *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Latin American Clay Conference*, Vol II, pp 348 – 354.
- Ferraz, E.; Gomes, C; Rocha, F.; Marques, J. e Coroado, J. (2000 b). Ceramic properties of the red clay bed that underlies kaolin beds in the sedimentary kaolin deposit of Alvarães (Portugal). *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Latin American Clay Conference*, Vol II, pp 322 – 329.
- Fiori, C. (1975). Efflorescence sui laterizi. *Ceramurgia*, 5, pp 96 – 9; 155 – 157 e 203 - 205.
- Fischer, P.; Epstein, B. e Proff, R. (1986). Directional effects in extruded clay ceramics. *Ziegelindustrie international*, 9, pp. 488 – 495.
- Fonte, C.De La; Queralt, I. E Sanfeliu, T. (1990). Mineralogical transformations in ceramic processes and their application in quality control. *Tile & Brick Intern.*, Vol. 6 (4), pp. 21 – 23.

- Foltymek, S. (1980) Matières premières pour fabrication de briques et efflorescences. *L'Industrie Céramique*, 740, 6, pp. 419 – 422.
- Gaillard, J.M. (1996). Analyse de l'aptitude es mélanges argileux au séchage. *L'industrie céramique et verrière*, n°913 (3), pp. 182 – 187.
- Galhano, C. (1999). *Relações entre as propriedades geotécnicas, mineralógicas e geoquímicas das argilas e lodos da região de Aveiro*. Tese de Mestardo, Universidade de Aveiro, policopiado, p. 267.
- Galhano, C.; Rocha, F. e Gomes, C. (1999). Geostatistical analysis of the influence of textural, mineralogical and geochemical parameters on the geotechnical behaviour of the “Argilas de Aveiro” Formation (Portugal). *Clay Minerals*, 34, pp. 109-116.
- Gari, J.M. (1992). Almacenes homogeneizadores o pudrideros. Automatización con draga (I). *Tecnica Cerámica*, 205, pp. 484 – 492.
- Garret, F.L.A. (1930). *Faiança – Ladrilho de Mosaico Hidráulico – Azulejo de Pó de Pedra*. Soc. Belge d'Etudes et d'Expansion. 95p.
- Gippini, E. (1969) Contribution à l'étude des propriétés de molage des argiles et des mélanges optimaux de matières premières. *L'Industrie Céramique*, 619, pp.423 – 435.
- Gonçalves, F (1969). Afloramentos câmbricos da Alto Alentejo e do Ribatejo. *Bol. Mus.Lab. Min. Geol. Fac. Ciências*, 11(2), pp. 357 – 365.
- Gomes, C.S.F. (1979). *Characterization of structural defects in kaolinite minerals*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de doutor na Universidade de Leeds, policopiada, 239 p..
- Gomes, C.S.F. (1984). O interesse da mineralogia de argilas do estudo dos sub-separados granulométricos extraídos dum separado global inferior a dois micra. *Rev. Soc. Port. Ceram. Vid.* Vol.3 N°1, pp. 41 - 44
- Gomes, C.S.F. (1988). *Argilas - O que são para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p., Lisboa.
- Gomes, C.S.F. (1989). *Minerais industriais. Matérias primas cerâmicas*. Inst. Nac. Inv. Cient., Lisboa, 247 p..
- Gomes, L.M.F. (1992). *Zonamento Geotécnico de Área Urbana e Suburbana de Aveiro*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de doutor na Universidade de Aveiro, policopiada, 531 p..
- Gonçalves, F. (1969). O conglomerado intraformacional do Câmbrico de Elvas. *Bol. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciênc.*, Lisboa, Vol. 11, fasc. 2, pp. 247 – 250.
- Gonzalez, I.; Galán, E. e Fabbri, B. (1998). Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 37 (4), pp. 307 – 313.
- Grade, J. e Moura, A. (1980).Estudo Comparativo de Argilas Especiais dos Jazigos de Pombal e Barracão. *Bol. Minas* 17 (4), pp. 293 – 310.
- Grade, J. e Moura, A. (1985). *Catálogo das argilas portuguesas utilizadas na indústria cerâmica*, Ministérios da Indústria e Energia, Direcção Geral de Geologia e Minas, 175 p.
- Grade, J. e Moura, A. (1987). Argilas da Região de Bragança. *Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M.* t.29, pp. 53 – 57.
- Grade, J. e Moura, A. (1991). Geologia, características e potencialidades do jazigo sedimentar de Aguada de Cima. *Geonovas*, n°esp. 2, pp. 61 – 77.

- Grade, J. e Moura, A. (1996). Jazigo da Catraia. Mineralogia, génese e estudo tecnológico da fracção fina das arcoses da Lomba do Alveite. *Estudos, Notas e Trabalhos, do Instituto Geológico e mineiro, tomo 39*, pp. 123 – 139.
- Grim, R.E. (1953). *Clay Mineralogy*. Internationak series in the earth and planetary sciences. McGrow Hill, p. 595.
- Hang, P.T. e Brindley, G.W. (1970) “Methylenebleu absorption by clay minerals, Determination of surface areas and cation exchange capacities, (Clay-organic stidies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 22, vol. 2, pp. 203 – 212.
- Hernández, M.A.V.; García, S.G. e Camazano, M.S. (1974). Estudio de arcillas cerámicas de la provincia de Salamanca. *Bol. Soc. Ceram. Vidr.*, 13, 2, pp. 129-141.
- Houseman, J.E. e Koenig, C.J. (1971). Influence of kiln Atmosferes in Firing Strutural Clay Products: I, Maturation and Technological Properties”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 2, pp. 82 – 89.
- Iwasaki, T. e Watanabe, T. (1988). Distribution of Ca and Na ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites. *Clays and Clay Minerals*, 36(1), pp. 73 – 82.
- Jedamzik, H.W. (1993a). Contraction and expansion – deformation of building materials under the influence of moisture – Part 1. *Ziegelindustrie Int.*, vol. 5, pp. 296 – 302.
- Jedamzik, H.W. (1993b). Contraction and expansion – deformation of building materials under the influence of moisture – Part 2. *Ziegelindustrie Int.*, vol. 7-8, pp. 456 – 461.
- Jeffery, C.H.; Baisett, J.; Mendham, J. e Denney, R.C. (1978). *Vogel's – Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 4<sup>a</sup> ed. Logman Science & Technical. 877p..
- Jorge, S.O. (1991). Dos últimos caçadores – recolectores aos primeiros produtores de alimentos. In: *História Nova de Portugal*, ed. Presença, Vol. 1, pp. 75 – 101.
- Jouenne, C.A. (1975). *Traite de ceramiques et materiaux mineraux*. Ed. Septima, Paris.
- Juan, A.B. (1989). *Oxidación del “Corazon Negro” durante la cocción de piezas cerámicas. Influencia de la estrutura del sólido y de su contenido en materia orgánica y óxidos de hierro sobre la cinética del proceso*. Tesis Doctoral, Universitat de València, Departament d'Enginyeria Quimica, pp.365.
- Keey, R.B. (1972). *Drying – principles and practice*. International Series of Monographs in Chemical Engineering. Vol 13, Pergamon Press, p.358.
- Kelly, T.C.; Cowman, S.P. e Carroll, A.P. (1988). The utilization of pyretic shales in the heavy clay industry. In: *Clay-Based Materials for the Ceramics Industry*. Ed. Nosbuch, H e Mitchell, A.. Comission of the European Communities, Elsevier Applied Science, pp. 49 – 55.
- Ketelaars, A.A.J. (1992). *Drying deformable media – Kinetics, shrinkage and stress*. PhD Tesis, Technische Universiteit of Eindhoven, p.107.
- Kingery, W.D. (1978). Firing – The proof test for ceramic processing. In *Ceramic Processing Before Firing*. John Wiley & Sons, pp. 291 – 305.
- Kingery, W.D.; Sowen, D.E. e Uhlamn (1976). *Introduction to ceramics*. John Wiley and Sons, New York.
- Kolkmeier, H. (1986). Emission control in the brick and tile industry. *Ziegelindustrie international*, 10, pp. 516 – 530.
- Kromer, H. e Mortel, H. (1988). Refinement and enrichment of clay and kaolin raw materials by dressing methods. In: *Clay-Based Materials for the Ceramics Industry*. Ed. Nosbuch, H e Mitchell, A.. Comission of the European Communities, Elsevier Applied Science, pp. 39 – 48.

- Lapa, A.J.R. (1962). Montmorilonite de Freitas (Fafe). *Publ. M. Lab. Min. Geol. Fac. Ciên. Porto*. Vol LXXXX, 18 pp.
- Lapa, A.J.R. (1965). Bentonites. *Bul. Minas. Vol.2 (4)*, pp. 221 – 235.
- Lapa, A.J.R. (1968). Estudo de argilas por difracção dos raios X. *Estudos Notas e Trabalhos* vol. XVIII, (4), pp. 391 – 314.
- Lapa, M.L.R. e Reis, R.P.B.P. (1977). Contribuição para o estudo dos minerais argilosos em formações sedimentares da Orla Meso-Cenozóica Ocidental. *Memórias e Notícias*, Publ. Mus. Lab. Min e Geol. Univ. Coimbra, 83, pp. 3 – 25.
- Lautrin, D. (1987) “Une procédure rapid d’identification des argiles” *Bull. Liaison Lobo. P. et Ch.*, 152, pp. 75-84.
- Lauverjat, J. (1982). *Le Crétacé supérieur dans le nord du Basin Occidental Portugais*. Monografia. Univ. P. et M. Curie, Paris VI.
- LNEC E 203 (1967). Solos. Determinação do pH. *Labratório Nacional de Engenharia Civil*. Lisboa.
- Lepierre, C. (1912). Estudo químico e tecnológico sobre a cerâmica portuguesa moderna. *Bol. Trab. Industrial*, nº 78, 205 p.
- Lopez, E.G. (1985). *La expansion por humedad en los productos cerámicos de la construcción*. Tese de Douctorado, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales Y Poertos de La Universidad Politecnica de Madrid, 248p.
- Lotze, F. (1945). *Zur Gliederung der Varischen der Iberischen Meseta*. Geotekt. Forsch., f.6, pp. 78 - 92, Berlim.
- Magnan, J.P. & Youssefian, G. (1989) “Essai au blue de méthylène et classification géotechnique des sols” *Bull. Liaison Labo P. et Ch.*, 159, pp. 93 – 104.
- Mackenzie, R.C. (1972). *Diferential Thermal analysis*. Ed. Academic Press, Londres.
- Manuppella, G. e Moreira, J.C.B. (1976). Argilas da Região entre Rio Maior e Alcobaça (Sinclinal de Ados-Francos) I – Geologia e Amostragem. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Min*. Vol. XXIII, fascs. 3-4, pp. 147 – 158.
- Manuppella, G.; Moreira, J.C.B.; Grade, M.C. e Moura, A.A.C. (1976). Contribuição para o conhecimento das características das argilas do Algarve. *Estudos Notas e Trabalhos, D.G.G.M.*, t.27, pp.59-76.
- Marques, J.C. (1993). Barreiro da Marofa. Avaliação de recursos geológicos e caracterização de matérias primas e pastas cerâmicas. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).
- Marques, J.C. (1995) O Sector Extractivo da Cerâmica de Construção. *Keramica* nº213. pp. 58-67, Coimbra.
- Marques, J.C. (1996). Caracterização de matérias primas cerâmicas do barreiro de Vale da Gândara. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).
- Marques, J.C. (1997). Cruz da Légua. Avaliação de recursos geológicos e caracterização de matérias primas e pastas cerâmicas. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).
- Marques, J.C. (1998). Barreiro de Sabóia. Avaliação de recursos geológicos e caracterização de matérias primas e pastas cerâmicas. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).
- Marques, J.C. (1996). Caracterização de matérias primas cerâmicas do barreiro de Vale da Gândara. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).

- Marques, J.C. (1998). Estudo interno sector extractivo. CTCV, relatório de Trabalho (interno).
- Marques, J.C. (1999). St<sup>a</sup> Catarina da Fonte do Bispo. Avaliação de recursos geológicos e caracterização de matérias primas e pastas cerâmicas. C.T.C.V., Relatório de Trabalho (interno).
- Martins, A.A. (1999). *Caracterização Morfotectónica e Morfossedimentar da Bacia do Baixo Tejo (Pliocénico e Quaternário)*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Universidade de Évora, policopada, 499 p..
- Mauffret, A.; Boillot, G., Auxietre, J. e Dunand, J. (1978). Evolution structurale de la marge continentale au Nord-Ouest de la Péninsule Iberique. Bull. Soc. Geol. France, Paris, (7), XX, 4, pp.375 – 388.
- Medall, F.N. (1989). *Mecanismo de la Formación Y Cinética de la Oxidación del “Corazon Negro” durante la Cocción de Piezas Cerámicas*. Universitat de València, Departament d'Enginyeria Química, pp.303.
- Mesa, J.M. (1986). *Contribución al Estudio Mineralógico de las pizarras alumínicas (Tierras blancas) del Paleozoico de la provincia de Badajoz*. Tesis Doctoral. Universidade de Sevilla.
- Mesa, J.M.; Ramos, G.G. (1976). Estudio mineralógico y de las aplicaciones cerámicas de las arcillas caolínicas de Oliva de Mérida y Cristina (Badajoz). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 15, 6, pp. 371 – 377.
- Mesa, J.M.; Ramos, G.G. (1980). Evaluación industrial de los yacimientos de arcillas cerámicas de la provincia de Badajoz. *VII Convención nacional de la industria química*. Sevilla.
- Meyer, R. (1987). Paléolterites et paléosols, l’empreinte du continent dans les séries sédimentaires. BRGM. *Manuels et Méthodes* 13, 163 p..
- Mitchell, D. e Ash, E. (1982). Operation in quarry. In: *Brick and Tile Making-Procedures and operating practice in the heavy clay industries*. Bauverlag GMBH. Ed. Bender, W. e Handle, F. pp. 95 – 114.
- Montolio, T.F.S. (1991). *Mineralogia de arcillas terciarias cerámicas de Castelon*. Colleccion Universitària, Diputació de Castelló, p.315.
- Mougenout, D. (1989). *Geologia da margem portuguesa*. Inst. Hidrografia. Marinha, Documentos técnicos, 32, 259p. Lisboa.
- Moore, F. (1965) *Rheology of ceramic systems*. Cap. 2.3 Ceramic pastes and bodies. MacLaren. p. 45 – 77.
- Mori, G: (1996). Il fenomeno delle efflorescenze nei mottoni faccia a vista: contributi tecnici. *L'industria del laterizi*, 41, pp. 276 – 278.
- Moore, D. M. e Hower, J. (1986). Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, 34(4), pp. 379 – 384.
- Moura, A.C. e Grade, J. (1976). Argilas da Região entre Rio Maior e Alcobaça (Sinclinal de A-dos-Francos) III – Estudo tecnológico. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Min.* Vol. XXIII, fascs. 3-4, pp. 177 – 202.
- Moura, A.C. e Grade, J. (1978). Contribuição para o estudo da expansibilidade dos xistos ardosíferos da região de Valongo. *Estudos, Notas e Trabalhos do S.F.M.*, Vol, XXIII, Fasc. 3-4, pp. 243 – 262.
- Moura, A.C. e Grade, J. (1981). Estudo comparativo de argilas especiais dos jazigos de Pombal e Barracão. *Bol. Minas*, 17(4), pp. 293 – 310.
- Moura, A.C. e Grade, J. (1983). Argilas da Região de Aveiro – Ilhavo – Vagos. Características sobre os pontos de vista químico-mineralógicos e tecnológicos. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Min.* Vol. XXV, fascs. 3-4, pp. 135 – 146.

- Moura, A.C. e Grade, J. (1991). Utilização de xistos no fabrico de agregados leves. *Geonovas*, nºesp. 2, pp. 115 – 122.
- Moreira, J.C.B. (1974). Substâncias minerais não metálicas do distrito de Aveiro. Contribuição das indústrias extractivas e transformadora. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Min.* Vol. XXIII, fascs. 1-2, pp. 35 - 89.
- Moreira, J.C.B. (1985). Indústria extractiva do distrito de Aveiro. Sua importância no contexto nacional. *Boletim Municipal de Aveiro*, Ano III, nº5, 33 – 42.
- Moreira, B. e Moura, J. (1984). *Argilas comuns – Monografia; Arquivo da D.G.G.M.*, Lisboa.
- Navarro, J.E.E., Albaro, J.L.A. e Fuster, M.M. (1985). *Tecnologia Cerâmica*, Vol. I, Introducción a la Tecnología Cerámica. Matérias primas cerâmicas. Instituto de Química Técnica (Tecnologia Ceramica). Univ. Valência, 155p.
- Navarro, J.E.E., Albaro, J.L.A. e Fuster, M.M. (1985a). *Tecnologia Cerâmica*, Vol. II, Pastas Cerâmicas. Instituto de Química Técnica (Tecnologia Ceramica).. Univ. Valência, 321p.
- Navarro, J.E.E., Albaro, J.L.A. e Fuster, M.M. (1985b). *Tecnologia Cerâmica*, Vol. III, Tecnología de la fabricación carámica. Preparación de pastas e processos de formación de pieza. Instituto de Química Técnica. (Tecnologia Ceramica).. Univ. Valência, 489p.
- Navarro, J.E.E., Albaro, J.L.A. e Fuster, M.M. (1985c). *Tecnologia Cerâmica*, Vol. IV, Tecnología de la fabricación carámica. Secado y cocción.. Instituto de Química Técnica. (Tecnologia Ceramica).. Univ. Valência, 790p.
- Neves, A. (1985). *Azulejaria Antiga em Aveiro – subsídios para o estudo da cerâmica*. Ed. do autor Aveiro, 191 p..
- Norma Portuguesa: NP – 143 (1969) – Solos Determinação dos limites de consistência, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Normalisation Française, AFNOR, P 18-592 (1990) Granulats - Essai au bleu de méthylène;
- Oliveira, J.M.S.; Moura, A. e Grade, J. (1980). Argilas especiais da região de Barração-Pombal: aplicação da análise multivariada ao seu estudo e caracterização. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, t.66, p.195 – 208.
- Otto, H. (1982). A short history of the brick and tile industry. In: *Brick and Tile Making-Procedures and operating practice in the heavy clay industries*. Bauverlag GMBH. Ed. Bender, W. e Handle, F. pp. 31-36
- Palain, C. (1976). Une série détritique terrigène. les “Grés de Silves”: Trias et Lias inférieur du Portugal. *Mem. Serv. Geol. Portugal*, XXV, 377 p..
- Pavlovic, Lj. E Tomic, M. (1997). Kinetics of Moisture Expansion in some Fired Clay Bricks. *Tile & Brick, Int.*, vol. 13, nº2, pp. 105 – 109.
- Pereira, L.C.G. (1987). *Tipologia e evolução da sutura entre a ZCI e a ZOM no sector entre Alvaiázere e Figueiró dos Vinhos (Portugal Cen&tral)*; dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor, não publicada, Univ. de Coimbra, 331 p.
- Pereira, V.B. (1993). Prospecção de Argilas Especiais na Região de Anadia. *Bol. Minas*. 30 (4), pp. 353-363.
- Pereira, V.C. (1970). *Substâncias minerais não-metálicas do distrito de Faro. Contribuição para o seu conhecimento” Separata do col. XIX, fasc. 3-4; Estudos Notas e Trabalhos do Ser. Fom. Min.*
- Pio, C.; Pereira, F.A. e Lucas, D. (1995). Problemas Ambientais na indústria cerâmica. *Kéramica*, 212, pp. 6 – 16.

- Pita, F.A.G. (1990) O caulino de Olho Marinho (Serpins - Lousã). *Estudos Notas e Trabalhos, D.G.G.M.*, t.32, pp.93 - 102.
- Potts. P.J. (1987). *A handbook of silicate rock analysis*. Blackie & Sons, p. 622.
- Queiroz, J. (1907). *Cerâmica Portuguesa e outros estudos; organização, apresentação, notas e adenda iconográfica à edição 1907 por José Manuel Garcia e Orlando da Rocha Pinto*, ed. 3º 1987, Editorial Presença, 514 p., Lisboa.
- Queiroz, J. (1958). *Cerâmica Portuguesa*, 2ª ed. Lisboa.
- Quesada, R.G.; Mesa, J.M.; Soto P.J.S. e Ramos, G.G. (1983) Mineralogía de las pizarras carbiníferas de interés cerámico de Sierra Morena Occidental. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 6, pp. 211 – 223.
- Ramos G.G.; Mesa J.M.º.; Abrio Mª ,T.R. e Soto P.J.S. (1986) Arcillas sericiticas de Garlitos (Badajoz): Mineralogía Y propiedades cerámicas, *Bol. Soc. Esp. Min.*, 9, pp: 175 – 183.
- Ramos, G.G.; Moreno, R.R. e Mesa, J.M. (1974) Matérias primas y técnicas empleadas en artesanía popular de la terra de Estremadura. *Estudios Geol.* 30, pp. 407 – 421.
- Reis, R. P. B. P. (1983). *A sedimentologia dos depósitos continentais dois exemplos do Cretácico Superior - Miocénico de Portugal*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Universidade de Coimbra, policopiada, 404 p.
- Reis, R.P.; Cunha, P.M.R.R.P.; Barbosa, B.P.; Antunes, T. & Pais; J. (1992). Mainly Continental Miocene and Pliocene deposits from Lower Tagus and Mondego Tertiary Basins - Excursion B - *Departamento das Ciências da Terra - Universidade Nova de Lisboa*; Nº esp. II, pp. 36 - 56.
- Reymer, A e De Jong, J. (1993). Fluride emission of ceramic products. *Third Euroceramics*, 2, pp. 1071 – 1076.
- Ribeiro, A.; Antunes, M.T.; Ferreira, M.P.; Rocha, R.B.; Soares, A.F.; Zbyzewsky, G.; Almeida, F.M.; Carvalho, D. & Monteiro, J.H. (1979). *Introdução à la géologie générale du Portugal*. Serv. Geol. de Portugal, 144 p..
- Ribeiro, M. (1972). Engenho de amassar barro. Subsídios para o estudo das técnicas da olaria popular. *O Arqueólogo Português*, série III, vol. 6, pp. 289 – 306.
- Ribeiro, M.A.M. (1990). *Aspectos Geológicos e Estruturais do limite entre as Zonas Centro - Ibéricas e Ossa - Morena - o exemplo da geologia da região de Mação – Envedos*. Trabalho de síntese elaborado no âmbito das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, 89 p..
- Rice, P. M. (1987). *Pottery Analysis - A sourcebook*. Chicago, The University of Chicago Press, 559 p.
- Robinson, G.C. (1978). Extrusion Defects. In *Ceramic Processing Before Firing*. Ed. George Yonoda, Jr. e Larry L. Hench. John Wiley & Sons, p. 490.
- Rocha, F.J.F.T. (1989). *Contribuição sa mineralogia das argilas para o conhecimento da geologia de subsuperfície da região da Ria de Aveiro*. Dissertação P.A.P.P.C., Universidade de Aveiro, policopiada, 130 p..
- Rocha, F.J.F.T. (1993). *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e Paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Universidade de Aveiro, policopiada, 399 p..
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1991a). Estudos mineralógicos e sedimentológicos das facções finas de sedimentos cretácicos da região de Aveiro-Ilhavo. *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Min. e Geol. Univ. Coimbra*, 11, pp. 39-52.



- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1991b). Utilization of clay mineralogy on the lithostatigraphy of the basal sediments in the Aveiro sedimentary basin. *Proc. 7<sup>th</sup> Euroclay Conf.*, Dresden, 3, p.881.
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1991c). Novos dados sobre o Terciário e o Quaternário da região de Aveiro. *Actas da Seminário “A zona costeira e os problemas ambientais” (EUROCOAST)*, Aveiro, pp. 80-90.
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1992a). Morpho-climatic evolution of the Aveiro litoral region (NW of Portugal) during Tertiary and Quaternary. *Proc. Int. Coastal Congrss (Kiel)*, pp. 157 – 166.
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1992b). Fibrous clays minerals as a morpho-climatic markers in the Aveiro sedimentary basin. *Min. Petr. Acta*, XXXV-A, pp.217-225.
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1992c). Clay mineralogy and geochemistry used for the definition of paleowetherings and paleosurfaces in the infra-cretaceous of the Aveiro sedimentary basin. *Actas da IV Reunião Argentina de Sedimentologia/II Meeting of IGCP 317 “Oaleowethering Records and Paleosurfaces”*: *Landscape reconstruction (LaPlata)*, I, pp.291 – 298.
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C.S.F. (1992d). Clay mineralogy and geochemistry for the descrimination of lower jurassic formations in the Aveiro sedimentary basin. *Geociências*, Rev. Univ. Aveiro, 7 (1/2).
- Rocha, F.J.F.T. e Gomes, C. S. F. (1996). Mineralogy and geochemistry of “Areias de Esgueira” formation (Aveiro, Portugal): arguments for lithostratigraphic and paleoenvironmental interpretations. *Advances in Clay Minerals, Proceedings of the Spanish-Italian Meeting on Clay Minerals held in Granada*, Universidad de Granada, pp. 165-167.
- Romero, E.G. (1988). *Estudios mineralógicos y estratigraficos de las arcillas de las facies centrales del Neogéno del borde sir de la cienca del Tajo*. Editorial de la Universidad Compuлтense da Madrid. Tesis Doctoral, p.441.
- Rosa, A. (1982). *História de Tomar*. Ed. Assembleia Distrital de Santarém, Vol.II, 177p..
- Santos, P.S. (1975). *Tecnologia de Argilas*. Vol. 1, Fundamentos, Ed. Edgar Blucher, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Santos, P.S. (1975). *Tecnologia de Argilas*. Vol. 2, Aplicações, Ed. Edgar Blucher, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Schmidt-Reinholz, Ch. (1993) Limiting efflorescence and leaching in facing brick masonry – causes, reduction through technological measures, additives and post-treatment. *Tile & Brick Int.*, 9/4, pp. 199 – 204.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Perre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391 – C, p.1-31.
- Sedej. B. (1988). Theemission of volatile fluorides during the process in the ceramic industry. *Ziegelindustrie International*. 7-8, pp. 372-376.
- Segonzac, G. D. (1969). Les mineraux argilaux dans la diagenèse – Passe ou métamorphisme. *Serv. Géol. Als. Lorr.*, Mém.29, 320p.
- Sequeira, A.J.D.; Cunha, P.P. e Sousa, M.B. (1997). A reactivação de falhas, no intenso contexto compressivo desde meados do Tortoniano, na região de Espinal-Coja-Caramulo (Portugal Central). *Comun. Inst. Geol. e Mineiro*, t.83, pp. 96-126.
- Serrano, L. (1971). Contribuição para o conhecimento do jazigo de caulino de Alvarães (Viana do Castelo). Separata do vol. XX, fasc. 3-4 de *Est. Not. e Trab. Serv. Fome. Min.*

- Serrano, L. (1976). Argilas da Região entre Rio Maior e Alcobaça (Sinclinal de A-dos-Francos) II – Mineralogia e Quimismo. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serv. Fom. Min.* Vol. XXIII, fascs. 3-4, pp. 159 – 176.
- Singer, F. e Singer, S.S. (1971). *Ceramica industrial*. Enciclopedia de la Quimica Industrial, ed. Urmo Tomo 9, vol.1, p.762.
- Silva, M.A.M. (1990). *Hidrogeologia del Sistema Multiacuifero Cretácico del Bajo Vouga-Aveiro (Portugal)*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na Universidade de Barcelona, policopada.
- Soares, A.F. (1967). Estudo das formações pós-jurássicas na região entre Sargento-Mor e Montemor -o-Velho (margem direita do Rio Mondego); *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Coimbra*, Coimbra Editora, vol XL, 348p.
- Soares; A.F. ; Barbosa, B. e Reis, R.B.P. (1982). Esboço de enquadramento cronoestratigráfico das unidades líticas pós – Jurássicas da Orla Meso-cenozoica entre os paralelos de Pombal e Aveiro. *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Coimbra*, 93, pp. 77-90.
- Soares, A. F.; Marques, J. F. & Rocha, R. B. (1985). Contribuição para o conhecimento geológico de Coimbra; *Memórias e Notícias, Publ. Mus. E Lab. Min. e Geol. Univ. Coimbra*, m°100, pp. 42 - 71.
- Soares, A.F.; Lapa, M.L.R. e Marques, M.J.F. (1986). Contribuição para o conhecimento da litologia das unidades Meso-Cenozóicas da Bacia Lusitaniana a Norte do “acidente” da Nazaré (sub-zona setentrional). *Memórias e Notícias, Publ. Mus. e Lab. Min. e Geol. Univ. Coimbra*, 29, pp. 1–36.
- Sousa, M. B. e Sequeira, A.J.D. (1993). O limite Precâmbrico – Câmbrico na Zona Centro Ibérica em Portugal. *Volume de comunicações da XII Reunião de Geologia do Oeste Peninsular*, Univ. Évora, pp.17 – 28.
- Stahl, D. (1982). *Drying*. In Brick and Tile Making – Procedures and operating practice in the heavy clay industries. Bauverlag. Berlin, pp. 307 – 342.
- Stapel, E.E. e Verhoef, P.N.W. (1989) “The use of methylene Blue Adsorption Test in Assessing The Quality of Basaltic Tuff Rock Aggregate” *Engineering Geology*, 26 (3), pp. 233 – 146.
- Stein, V. (1982) *The raw materials for brick and tile making; in Brick and Tile Making – Procedures and Operating Practice in the Heavy Clay Industries*; Bauverlag, pp.73 – 94.
- Sweere, G.T.H. e Galjaard, P.J. (1987). The Methylene blue test as a rapid means fo estimating the cation exchange capacity of soils. In: A.S. Balasubramiam, S. Chandra, D.T. Bergado e G. Rantucci (ed.), *Geotechnical Aspects of Mass and Material Transportation*. A.A. Belkema, pp. 47 - 52
- Teixeira, C. (1981). *Geologia de Portugal. Vol. I – Precâmbrico, Paleozóico*. Fundação Calouste Gulbenkian, 629 p. Lisboa.
- Teixeira, C. & Gonçalves, F. (1980). *Introdução à geologia de Portugal*. Instituto Nacional de Investigação Científica, 475 p., Lisboa.
- Teixeira, C. e Zbyzeswski, G. (1951). Note sur le Pliocène de la région à l’Ouest de Pombal. *Com. Serv. Geol. de Portugal*, XXXII, Lisboa, pp. 295 – 302.
- Teixeira, C. e Zbyszewski, G. (1976). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. Notícia explicativa da Folha 16 - A, Aveiro. *Serv. Geol. Portugal*, 39 p., Lisboa.
- Thorez, J. (1975). *Phyllosilicates and clay minerals – A laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*. Ed. G. Lelotte, Belgique, p.580.
- Thorez (1976). *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lelotte, Belgique.

- Turneret, P.L.; Berger, C.; Mavon, C. e Chambaudet, A. (2000). Formation des efflorescences. *L'industrie Céramique & Verrière*, 956/02, pp. 102-112.
- Tschapek, M. (1952). Naturaleza de la influencia de las altas temperaturas sobre las propiedades adsorcionales de las arcillas. *Ciencias Geológicas*, T I, nº 7, pp. 4 – 12.
- Vasic, R.M. (1996). A supplement to the study of moisture expansion phenomenon of facing bricks. *Fourth Euro Ceramics*, vol.12, pp.89 – 95.
- Vaughan, F. e Dinsdale, A. (1962). 1.- Moisture Expansion. *Transactions of British Ceramic Society* January, pp. 2-18.
- Velho, J.L.; Gomes, C.F. e Romariz, C. (1998). *Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produção e Mercados*; ed. Autores, Aveiro, 591 p..
- Vieira, A.I.F. (1998). *Emissão e fixação de voláteis em materiais cerâmicos*. Tese de Mestrado, Univ Aveiro, policopiada, 113p..
- Villalba, A.M.Q. (1983). Aplicacion del Metodo de Pfefferkorn al control de la plasticidad en pastas de extrusion. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 22 (5), pp. 285 – 289.
- Young, J (1959). Some factors affecting the development and removal of vanadium efflorescence. *Ceramic Bulletin* 38/5, pp. 260 – 263.
- Zbyszewski, G. (1953). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. Notícia Explicativa da folha 31-A, Santarém, *Serv. Geol. Potugal*, Lisboa , 16 p.
- Zbyszewski, G. e Almeida, M.F. (1960). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. Notícia Explicativa da folha 26-D, Caldas da Rainha, *Serv. Geol. Potugal*, Lisboa, 56 p.
- Zbyszewski, G., Ferreira, O.V., Manuppella, G. e Assunção, C.T. (1966). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. Notícia Explicativa da folha 30-B, Bombarral, *Serv. Geol. Potugal*, Lisboa, 89 p.
- Zbyszewski, G. e Gonçalves, F. (1980). Nota preliminar sobre a Geologia da Região do Sardoal – Penhascoso, *Bol. Soc. Geol. Potugal*, Lisboa, 22, pp. 141-146.
- Zbyszewski, G., Manuppella, G. e Ferreira, O.V. (1971). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. Notícia Explicativa da folha 27-C, Torres Novas, *Serv. Geol. Potugal*, Lisboa, 46 p.
- Wacker, G. e Bender, W. (1982). *Storage of raw material*, in Brick and Tile Making. Chap. 8, Bender W. ed. Baulevard: Wiesbaden;, pp. 115 – 150.
- Wendlandt, W.W. (1985). *Thermal Analysis*, 3ed., in Chemical Analysis Vol. 19, Wiley –Intercience Publication, London, 815 p..
- Winkler, H.G.F. (1954). Bedeutung der Korngrößen-Verteilung und des Mineral-bestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, *Berichte Deutsche Keramische Gesellschaft*, 31/10, pp. 337 – 343.
- Worrall, W.E. (1986). *Clays and Ceramic Raw Materials* 2d. ed. Elsevier Applied Science Publishers, London, 239 p..



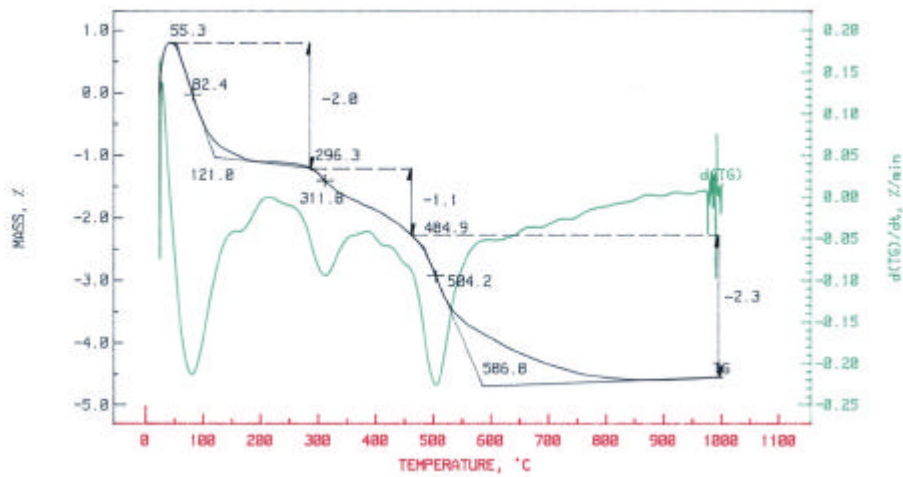


Figura 6.4.1– Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.

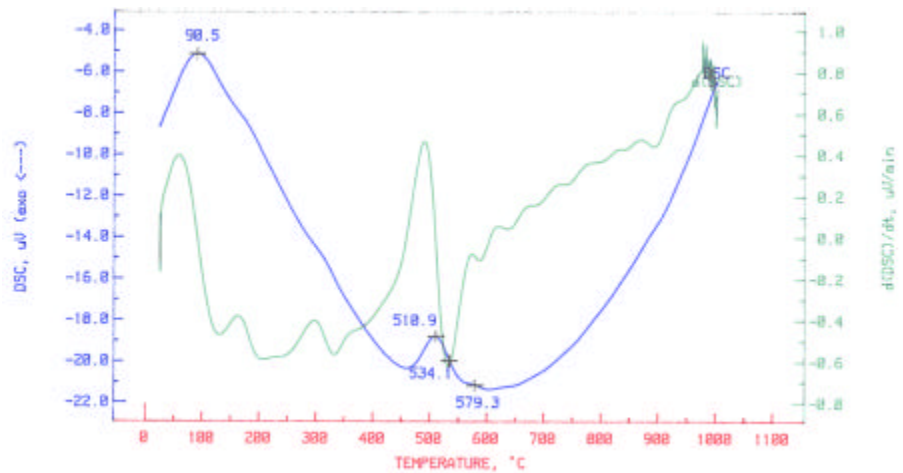


Figura 6.4. 2 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1000° C.

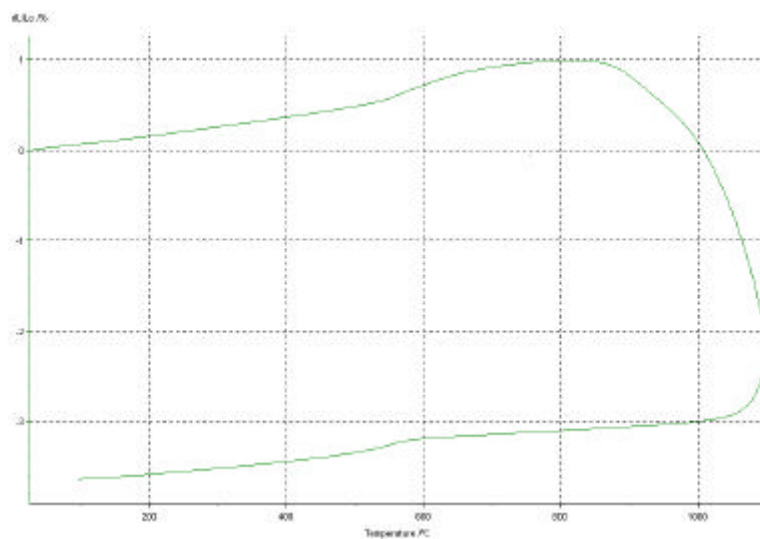


Figura 6.4.3 – Curva termodilatométrica, da argila PCL2, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

Quadro 6.4. 1 – Síntese do comportamento durante a cozedura observadas nos termogramas das argilas provenientes do barreiro de Ponte Celeiro.

Análise	Reacções	PCL1		PCL2*	
		Temperat. (°C)	Δ Massa (%)	Temperat. (°C)	Δ Massa (%)
ATG	Água adsorvida e "zeolítica"	45 – 220	~2,3	55 - 200	- 2,0
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	271 - 322	-0,5	270 - 330	-0,7
	Água de constituição	451 – 613	-2,7	448 – 586	-2,7
	Decomposição dos carbonatos	-	-	Vest. (875°C)	Vest.
		Total	-5,5		-5,4
	Reacções	Temperat. (°C)		Temperat. (°C)	
DSC	Água adsorvida e "zeolítica"	88	Endotérmica	85	Endotérmica
	Desidroxilação dos hidróxidos de Fe	304	Endotérmica	310	Endotérmica
	Água de constituição	508	Endotérmica	510	Endotérmica
	Decomposição dos carbonatos	-	Exotérmica	-	Exotérmica
	Fase tipo espinela	920	Exotérmica	890	Exotérmica
	Nucleação da Mulite	-	Exotérmica	-	Exotérmica
ATD	Reacções	Temperat. (°C)		Temperat. (°C)	
Aquecimento	Quartzo α - quartzo β	573	Expansão	573	Expansão
Sinterização	Rearranjo de partículas	880	Contração	880	Contração
	Solução precipitação	990	Contração	980	Contração
Arrefecimento	Quartzo β - quartzoα	573	Contração	573	Contração
Contração total		Δl/l <sub>0</sub> (%) = -1,4		Δl/l <sub>0</sub> (%) = -3,7	

\*figuras 6.4.7, 6.4.8 e 6.4.9

Os termodilatogramas, quadro 6.4.6, apresentam em PCL1 a passagem de quartzo- $\alpha$  a quartzo- $\beta$  bem marcada, sendo em PCL2 pouco expressiva. O início atribuído à sinterização ocorre em ambas as argilas a cerca dos 880° C, observando-se a passagem gradual entre a fase de rearranjo à solução precipitação a cerca de 980°C/990°C. As contrações pós cozedura são mais elevadas em PCL2 (3,7%), pois é a que apresenta menor granularidade, sendo em PCL1 de 1,4%, figura 6.4.9

Não foi efectuada DRX dos provetes cozidos a temperaturas diferentes. Contudo, as informações obtidas pelos termogramas e a idêntica tipologia das matérias primas deste barreiro permitem identificar, pelo menos, as reacções mais elevadas, com formação de uma fase cristalina intermédia do tipo espinela e a formação da fase cristalina da mulite.

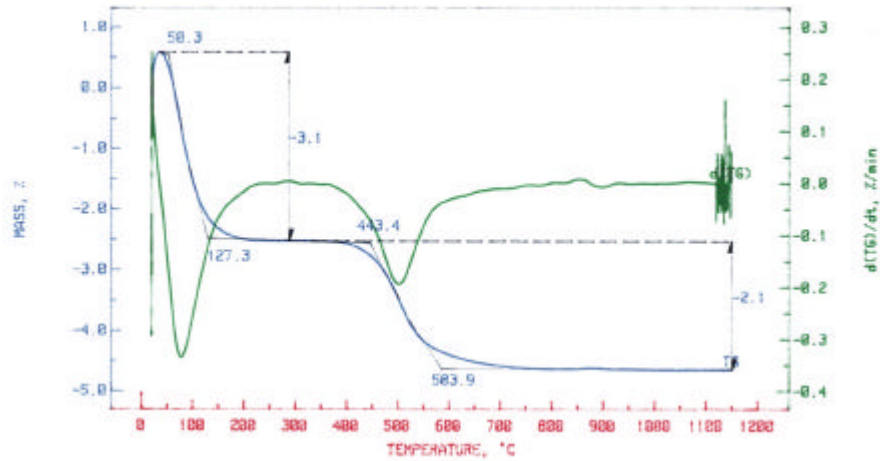


Figura 6.2.7 – Curva termogravimétrica da argila VGS2, e respectiva derivada, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

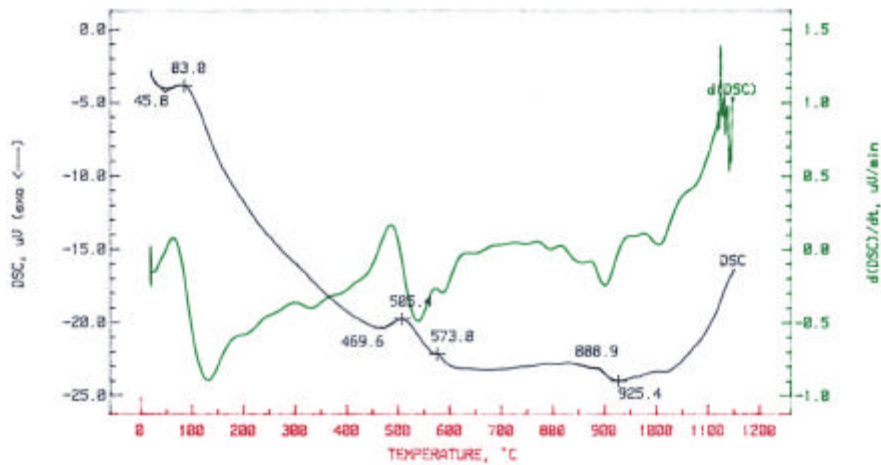


Figura 6.2.8 – Curva termodiferencial (DSC) da argila VGS2 e respectiva derivada, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

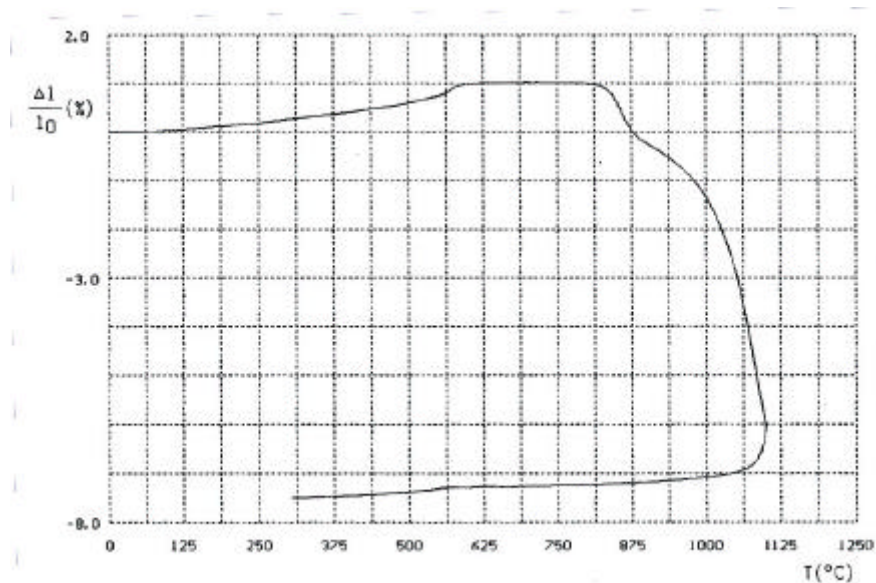


Figura 6.2.9 – Curva termodilatométrica da argila VGS2, obtida para velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.



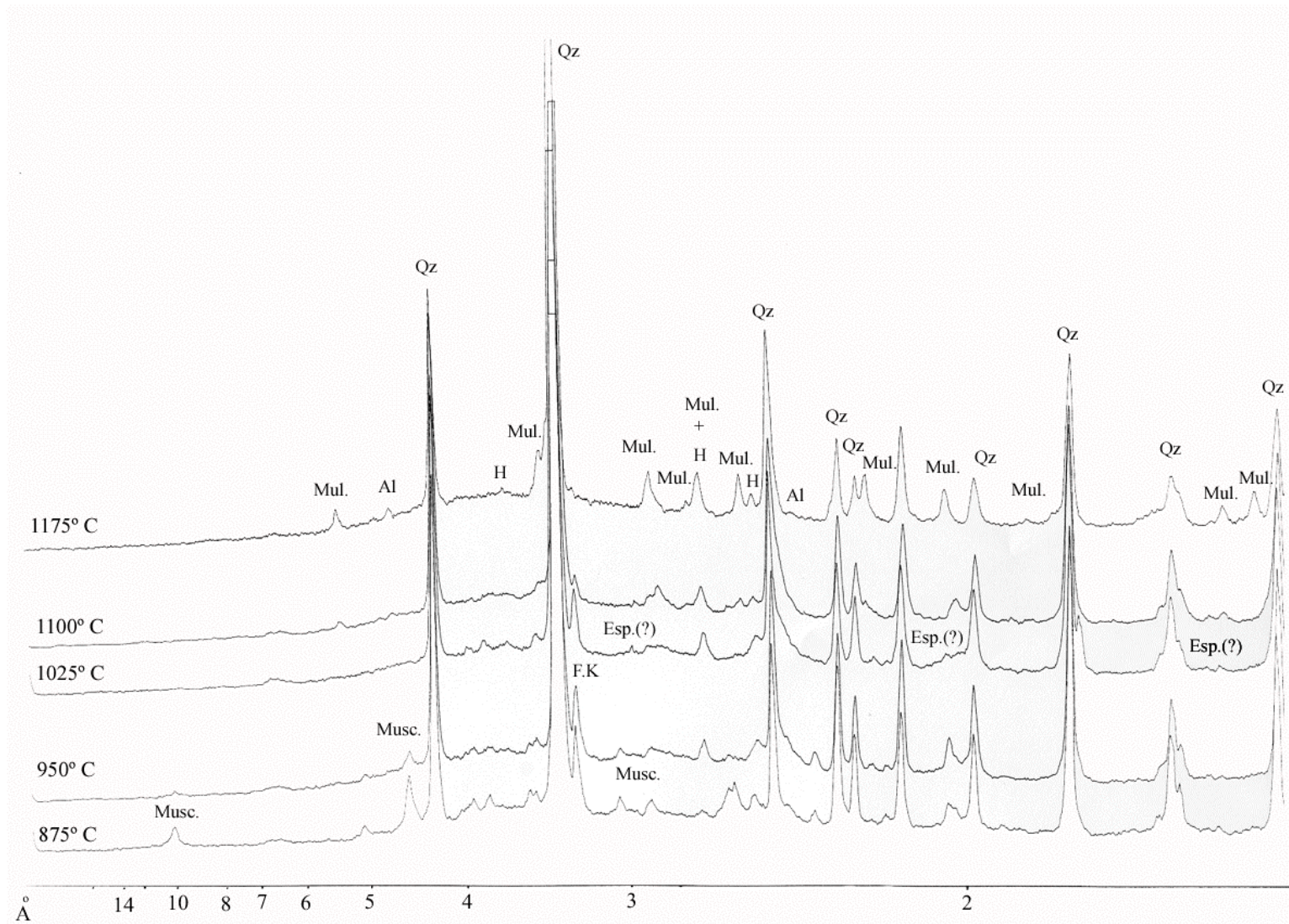


Figura 6.2.10 – Difractogramas correspondente à argila VGS2, cozida a várias temperaturas. Musk.-Moscovite; Mul. – Mullite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al -  $\gamma$ -Alumina (?); H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.



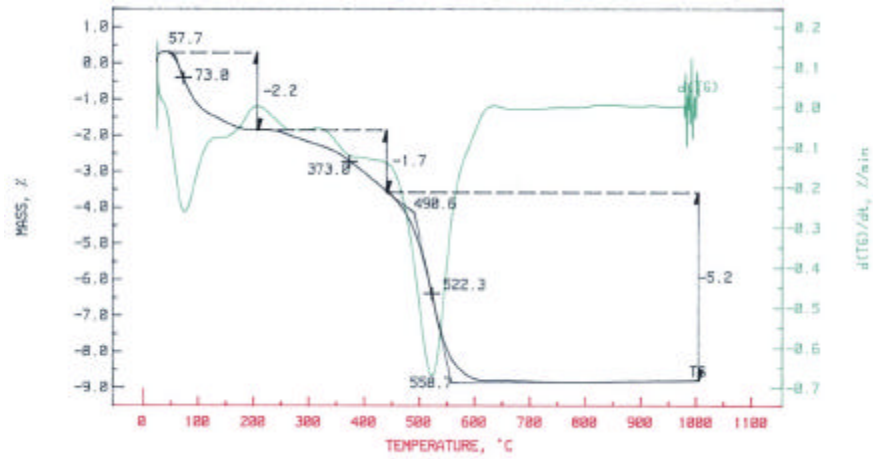


Figura 6.3.19 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila AZN3, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

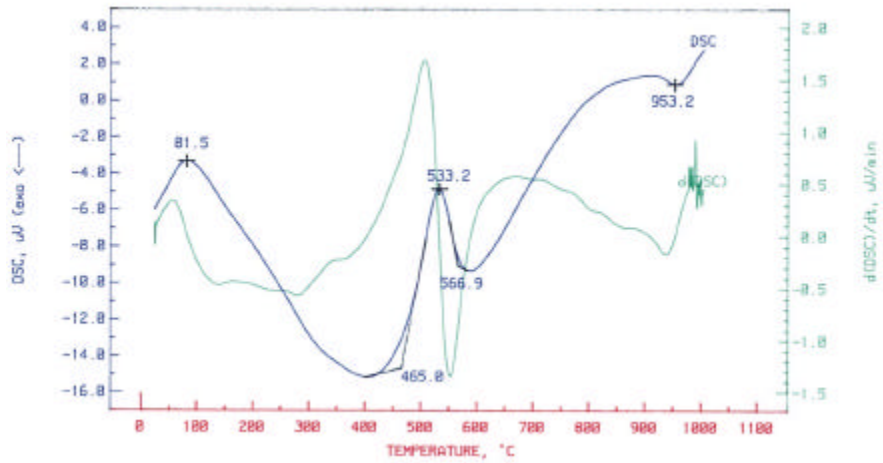


Figura 6.3.20 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila AZN3, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

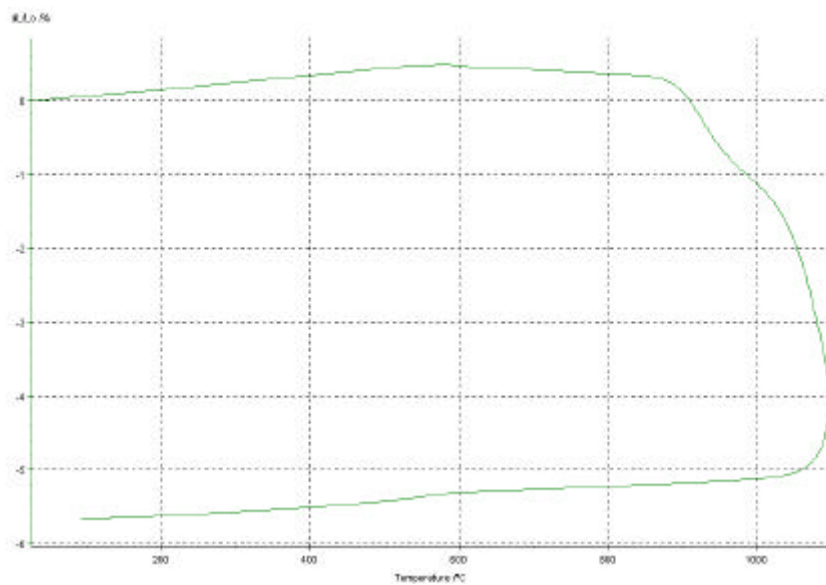


Figura 6.3.21 – Curva termodilatométrica, da argila AZN3, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

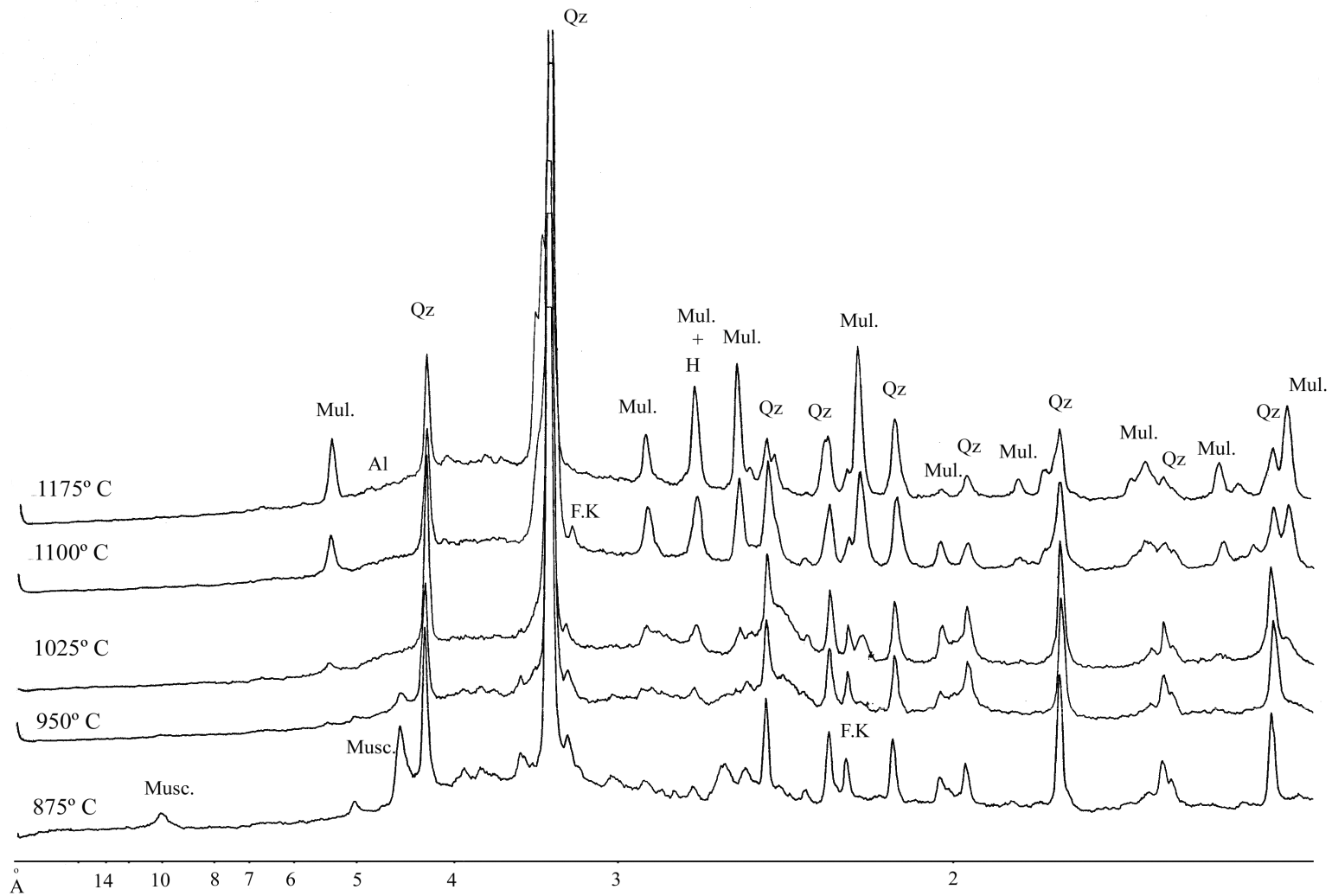


Figura 6.1.22 - Diffractogramas da argilas AZN3, cozida a várias temperaturas. Musc. – Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo; FK. – Feldspato K; Al - g Alumina(?); H. – Hematite.

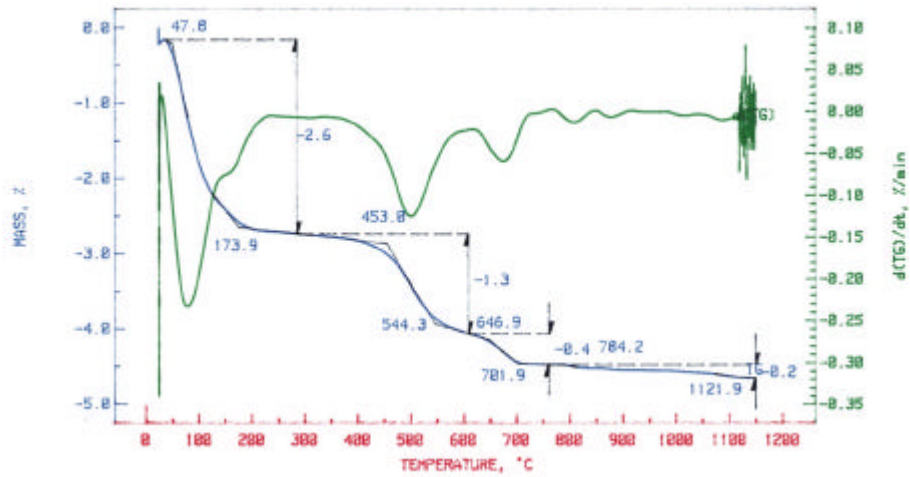


Figura 6.2.21 – Curva termogravimétrica da argila NRZ5, e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

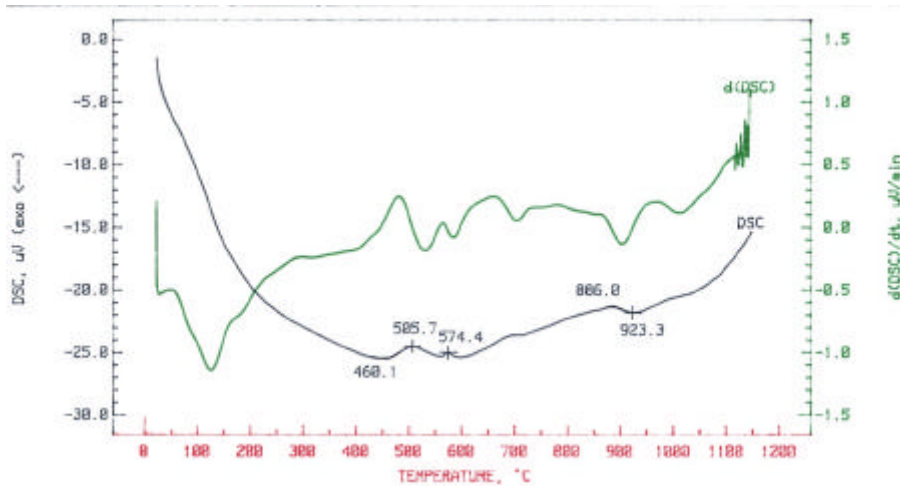


Figura 6.2.22 – Curva termodiferencial(DSC) da argila NRZ5 e respectiva derivada, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

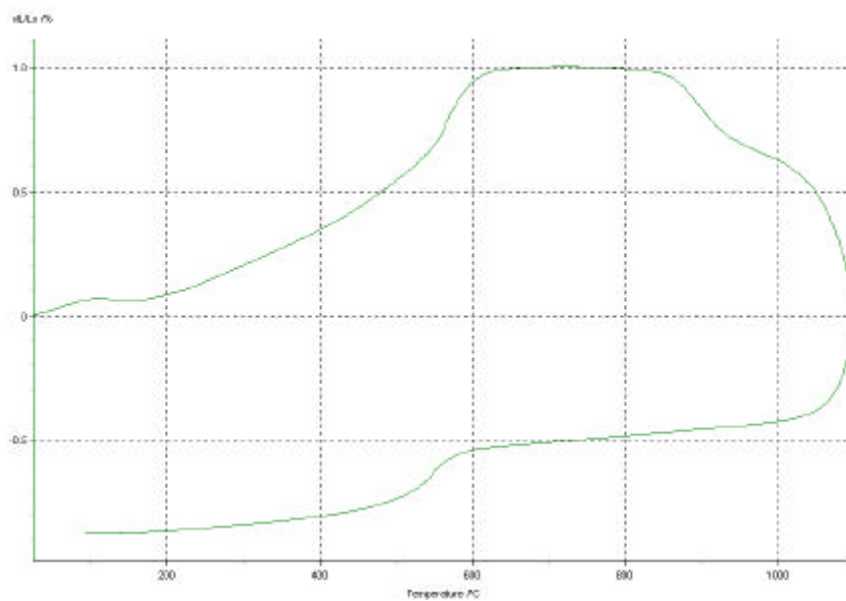


Figura 6.2.23 – Curva termodilatométrica da argila NRZ5, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.



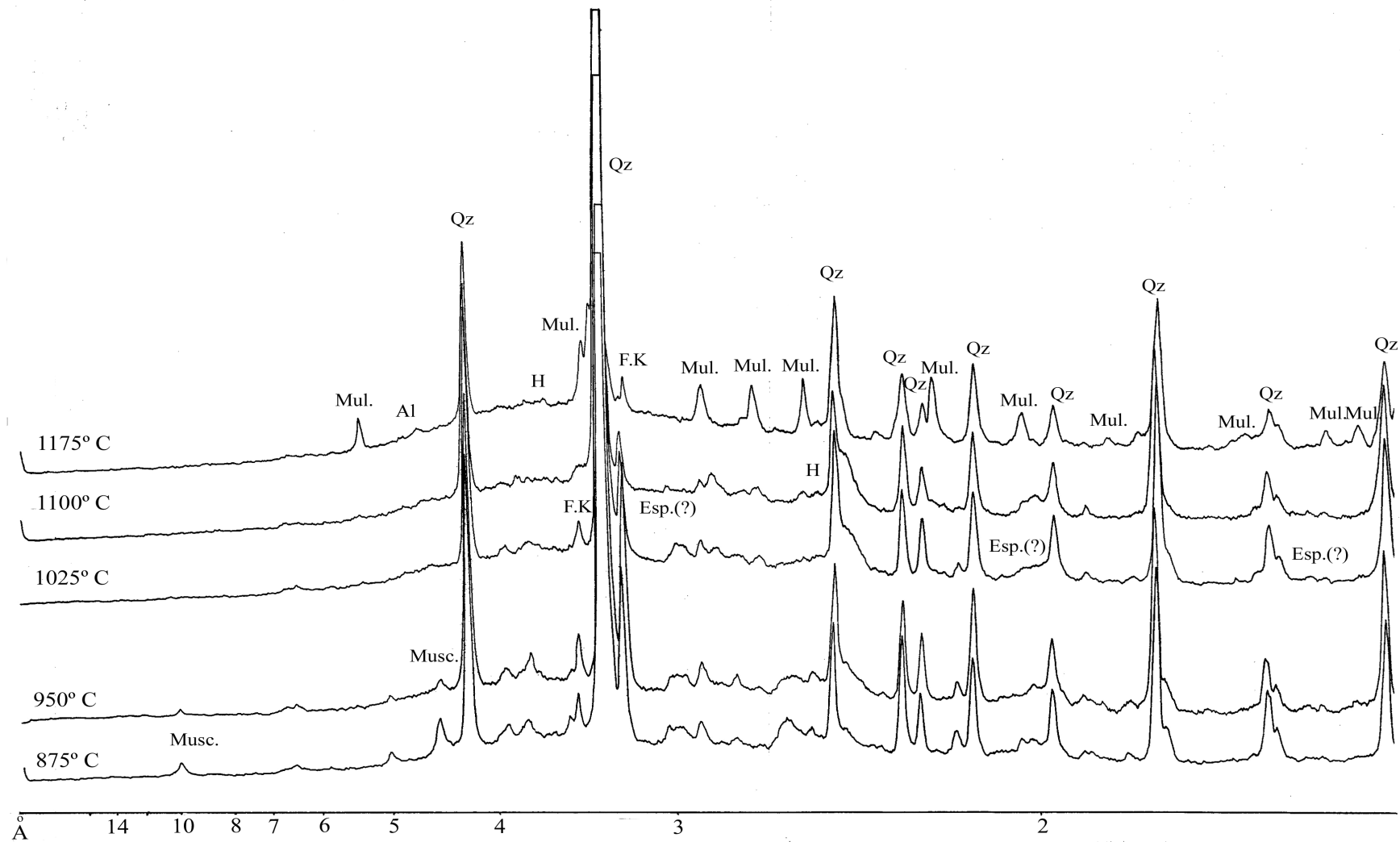


Figura 6.2.24 – Difractogramas correspondente à argila NRZ5, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al -g-Alumina (?); H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.

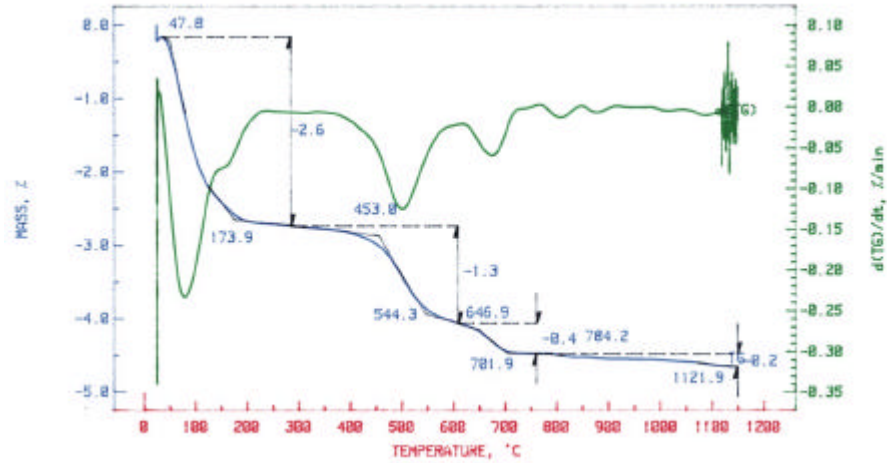


Figura 6.4.34 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

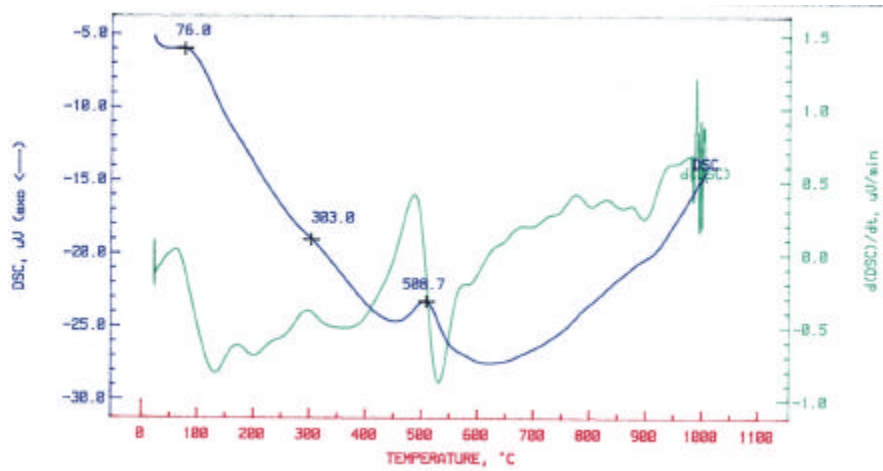


Figura 6.4.35 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100°

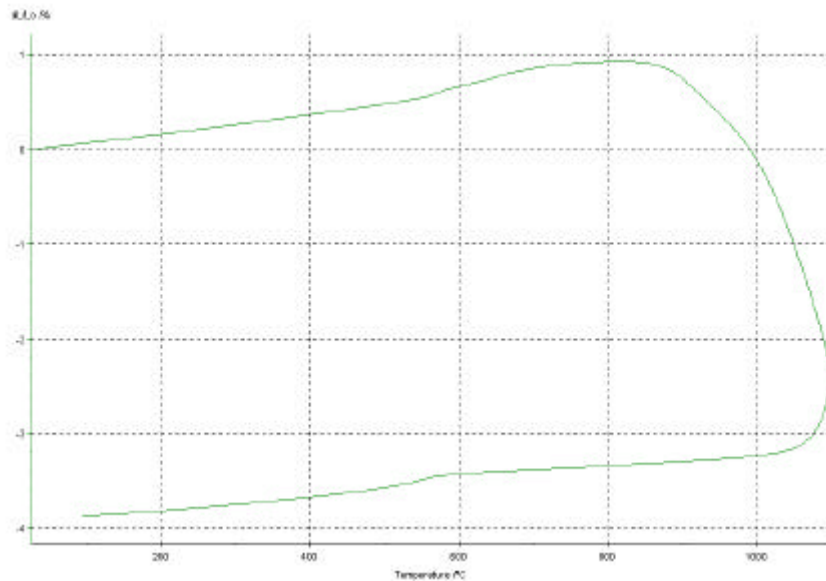


Figura 6.4.36 – Curva termodilatométrica, da argila VNR4, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

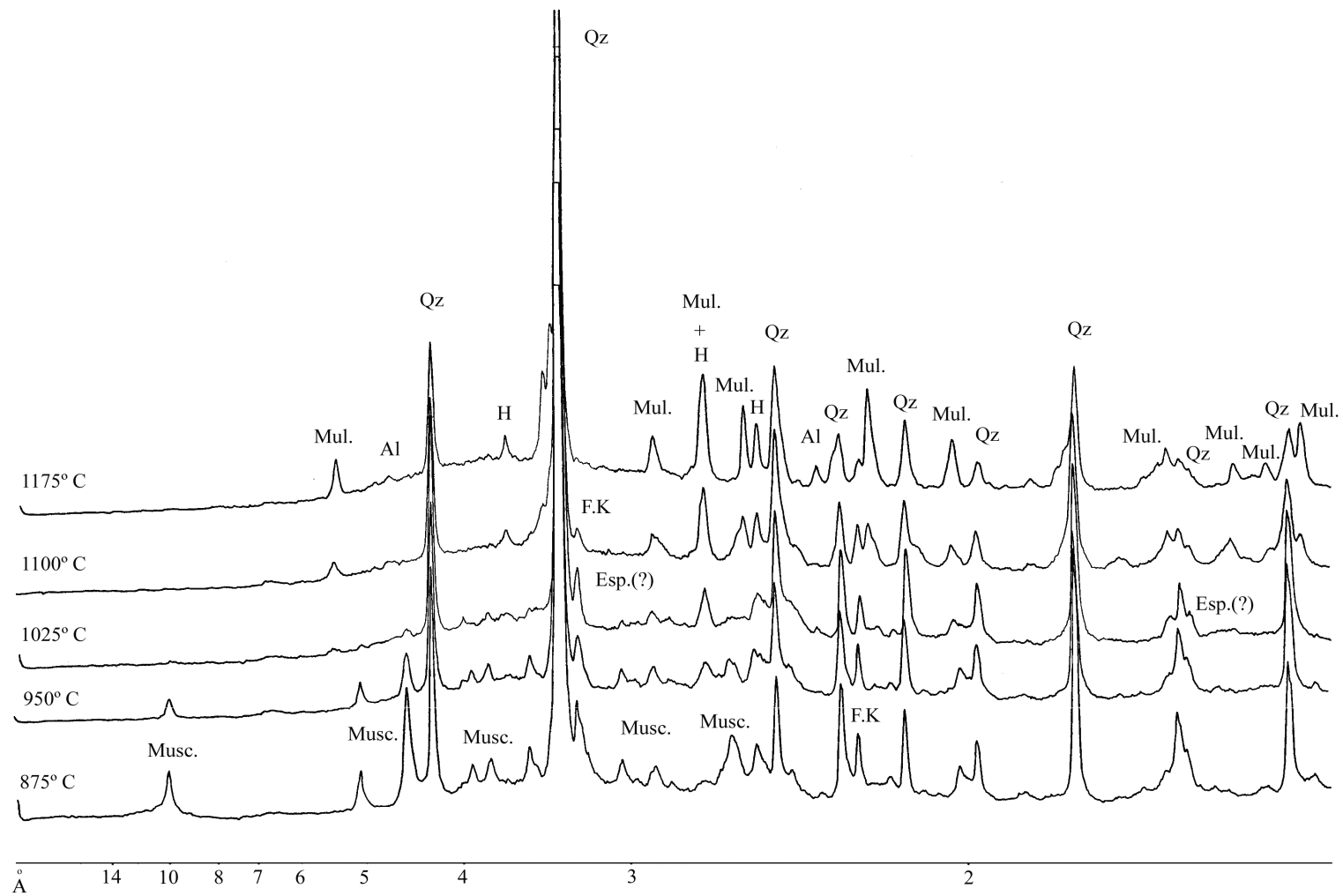


Figura 6.3.37 – Difractogramas da argilas VNR4, cozida a várias temperaturas. Musc. – Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo; FK. – Feldspato K; Al - g Alumina(?); H. – Hematite

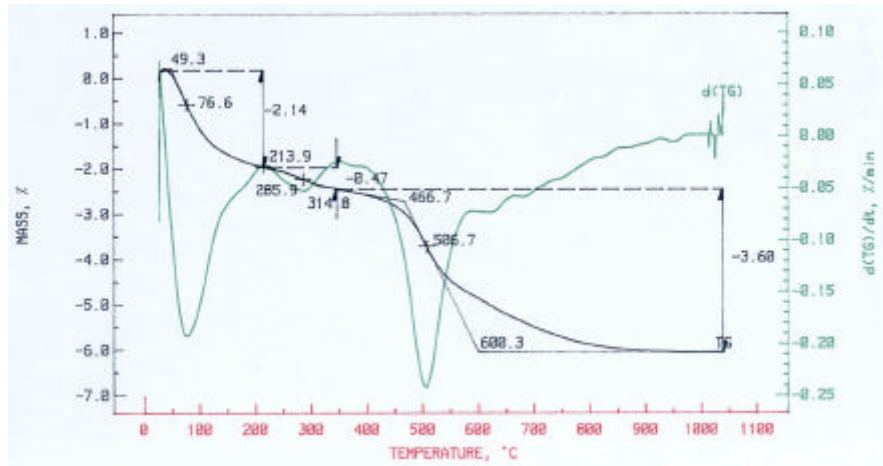


Figura 6.3.37 - Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila MVA1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

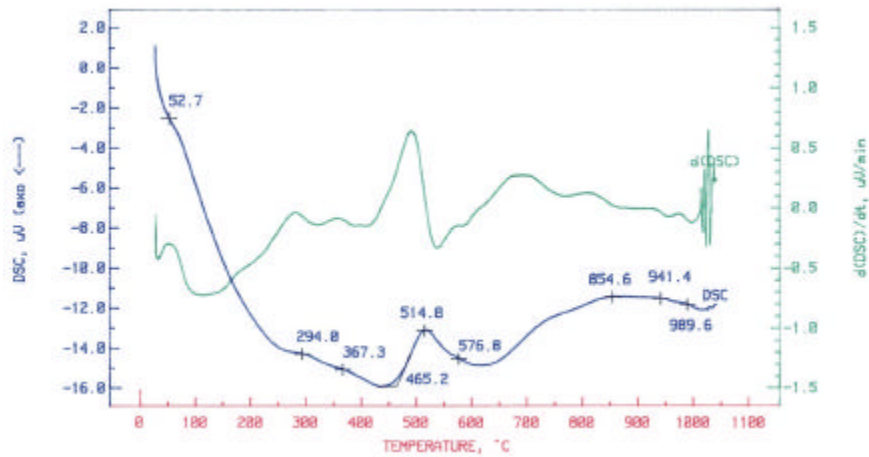


Figura 6.3.38 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da amostra MVA1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

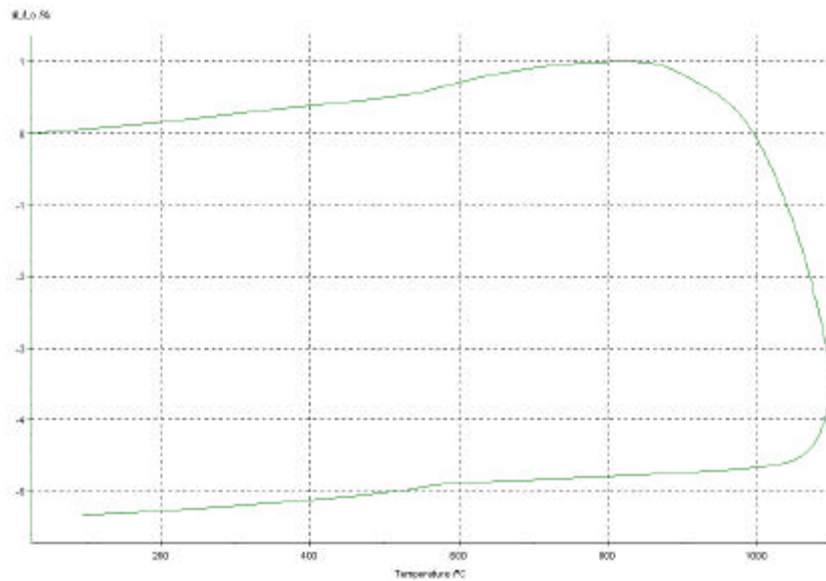


Figura 6.3.39 - Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila MVA1, com taxa de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.



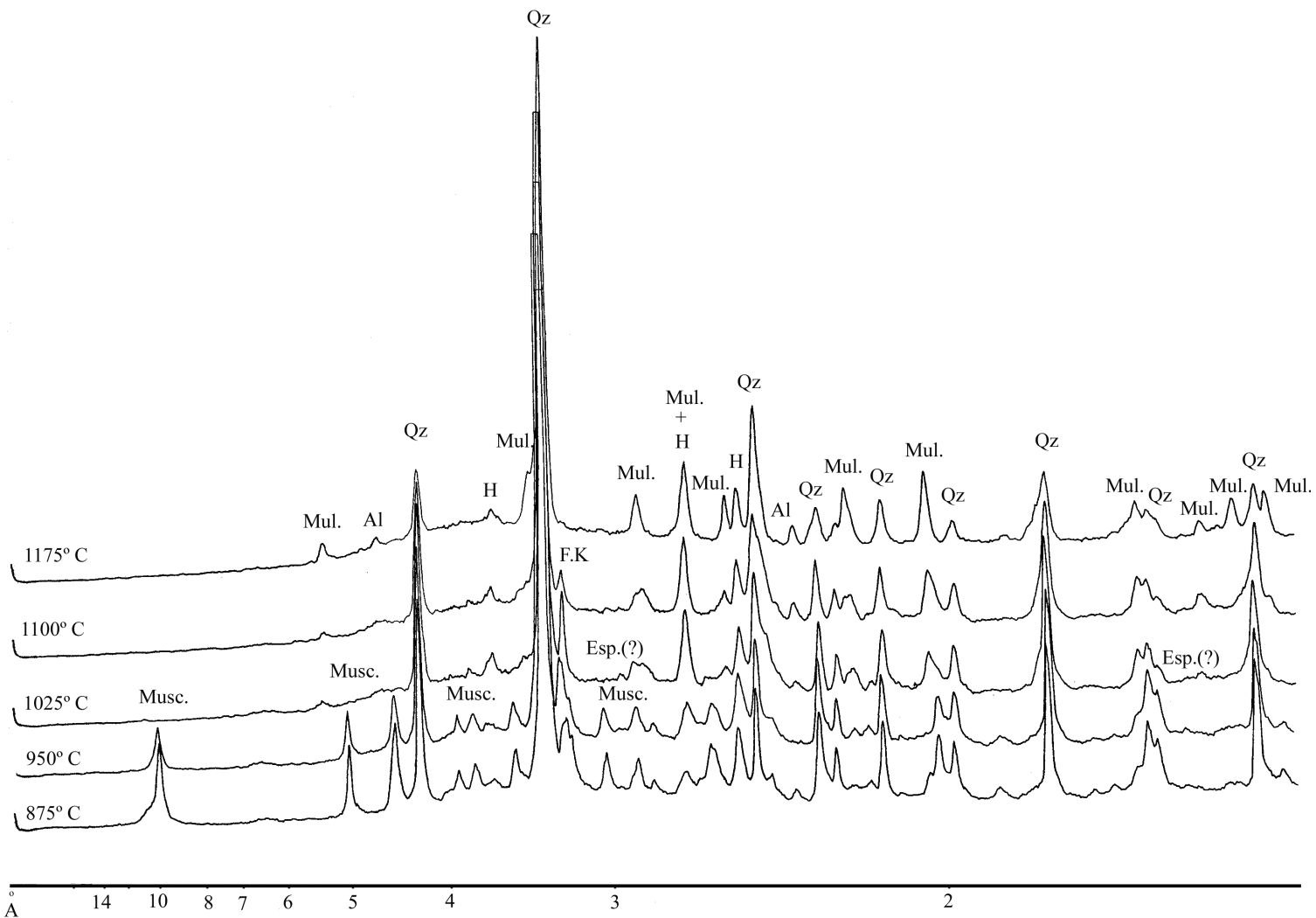
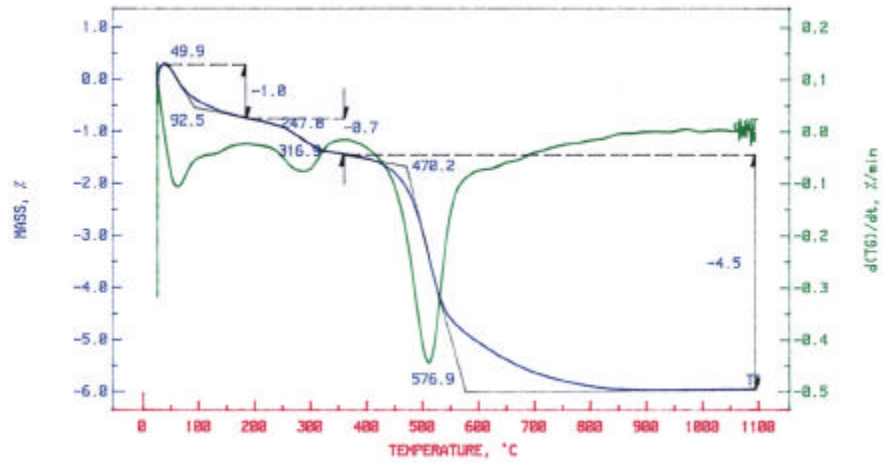


Figura 6.3.40 – Diffractogramas da argila MVA1, cozida a várias temperaturas. Musc.-Moscovite; Mul. – Mulite; Qz. – Quartzo, FK – Feldspato K; Al - g- Alumina(?); H- Hematite; Esp.(?) – fase do tipo espinela.



Quadro 6.3.50 – Curva termogravimétrica, e respectiva derivada, da argila PRT1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.

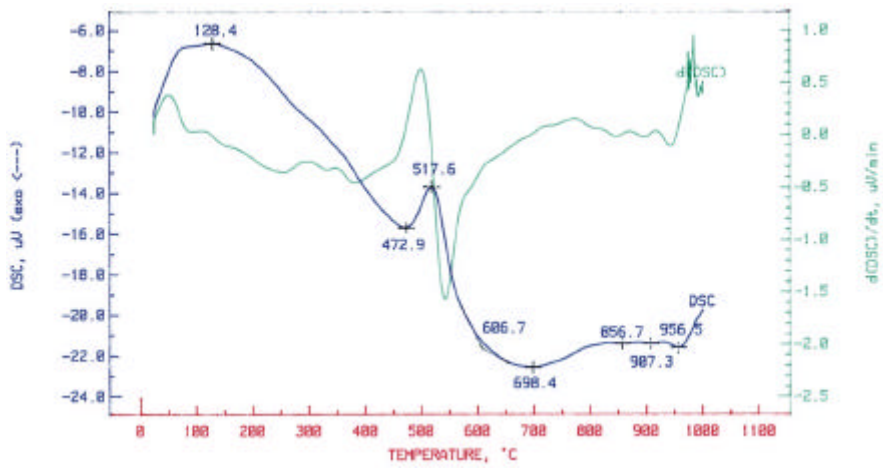


Figura 6.3.51 - Curva termodiferencial (DSC), e respectiva derivada, da argila PRT1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100°

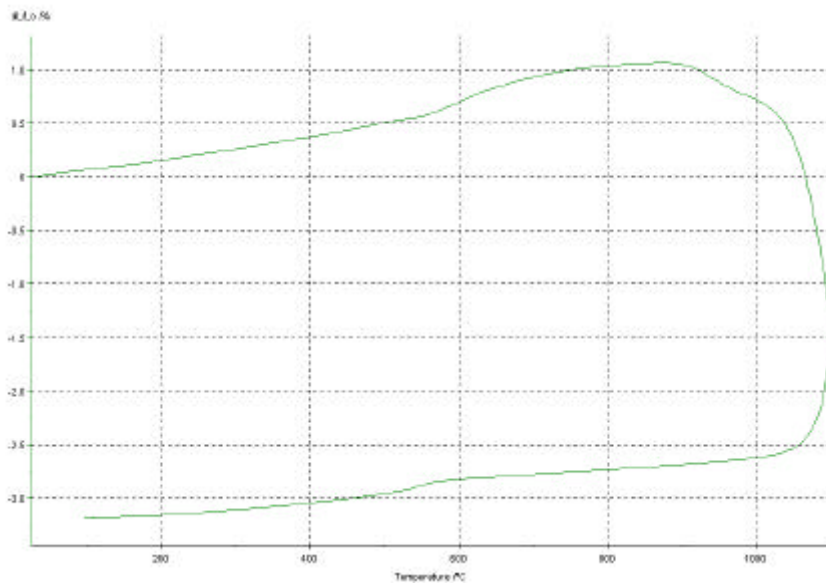


Figura 6.3.52 - Curva termodilatométrica, da argilas PRT1, com velocidade de aquecimento de 10° C/min. até 1100° C.







**I.I - Barreiro de Bustos - frente em lavra activa**





**I.II - Barreiro de Asseiceira - frente em lavra activa**





**I.III - Barreiro de Vale Preto - frente em lavra activa**





**I.IV - Barreiro de Meia Via - frente em lavra activa**





**I.VI - Barreiro de Vila Nova da Rainha - frente em lavra activa**



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Vagos**

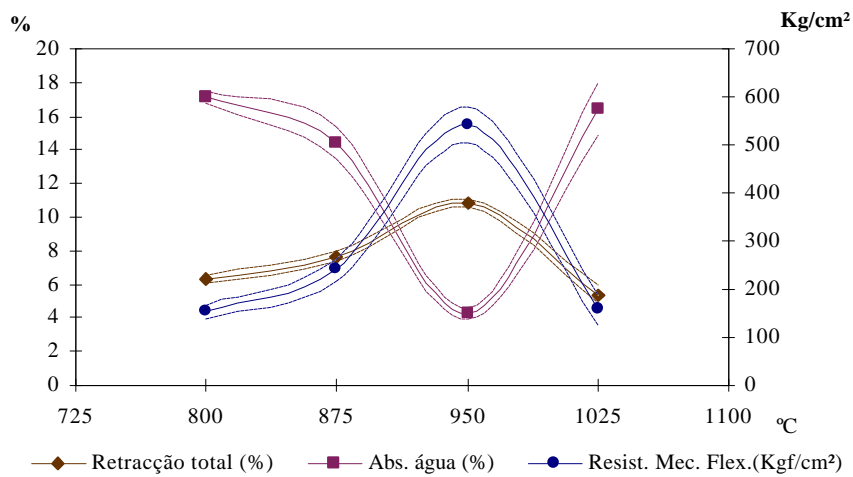
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VGS3

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Vagos**

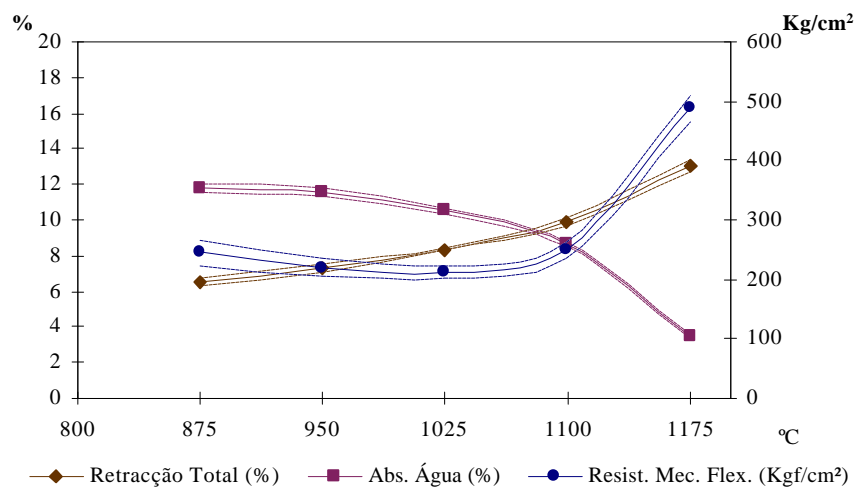
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VGS2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão

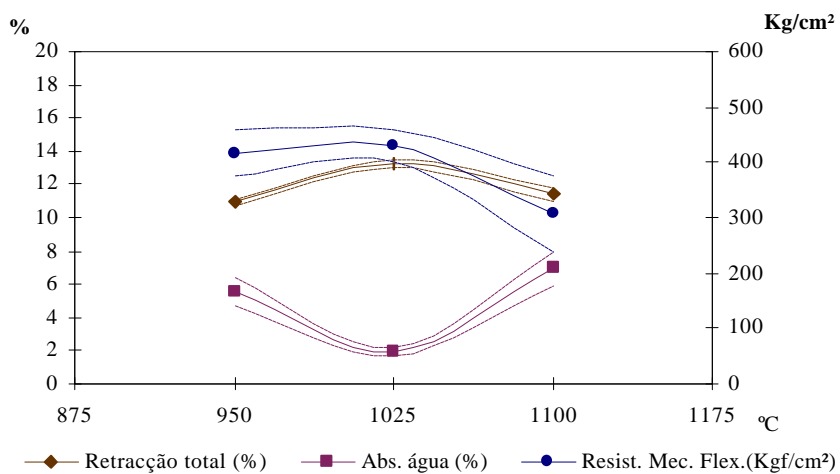


# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Vagos** Referência  
VGS1  
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Nariz**

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

NRZ5

**Temperatura**

**Aspecto dos corpos de prova após cozedura**


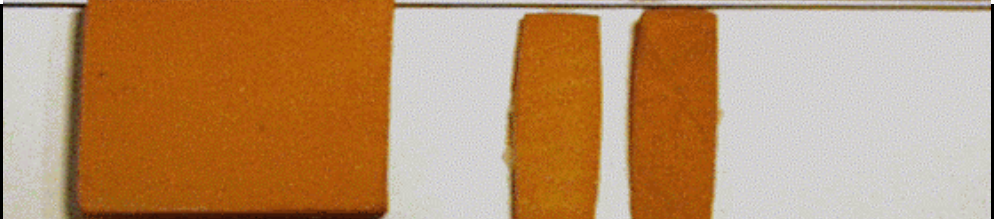


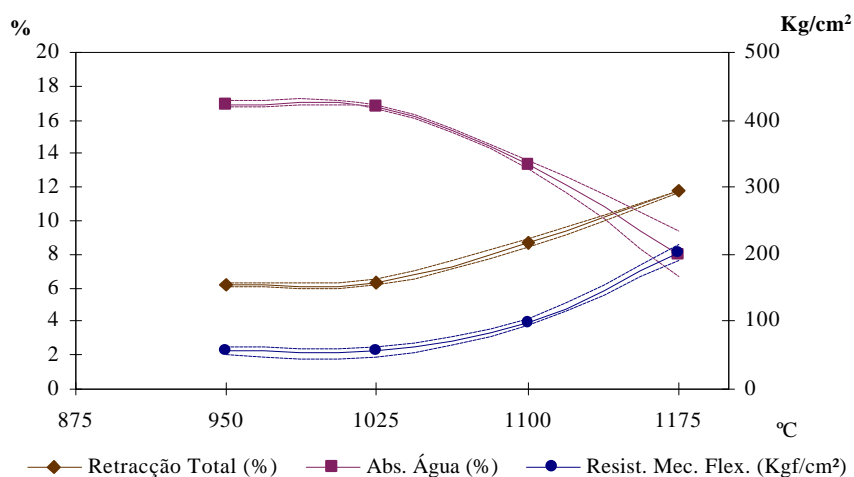
<p><b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C</p>	
<p><b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C</p>	
<p><b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---</p>	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Nariz**

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

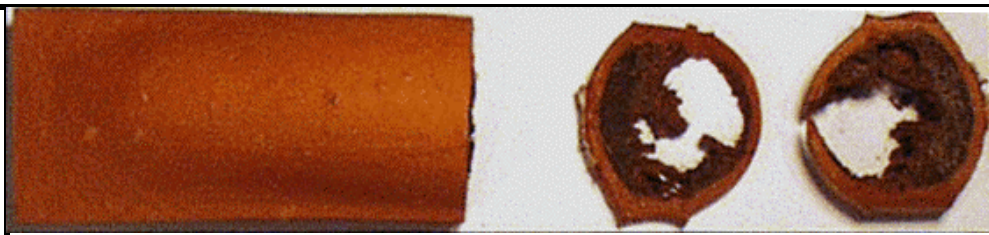
NRZ4

**Temperatura**

**Aspecto dos corpos de prova após cozedura**

**Pirómetro: 950° C**

Anel de Buller: ---



Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

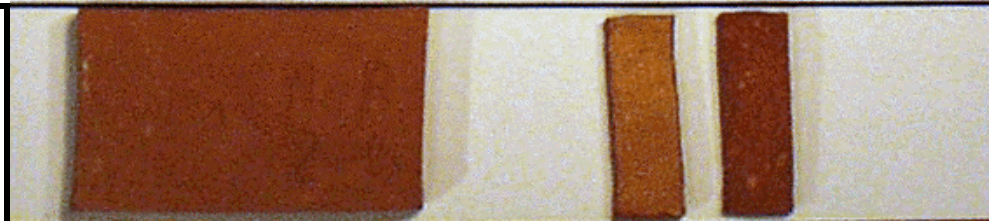
**Pirómetro: 800° C**

Anel de Buller: ---



**Pirómetro: 875° C**

Anel de Buller: ---





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Nariz**

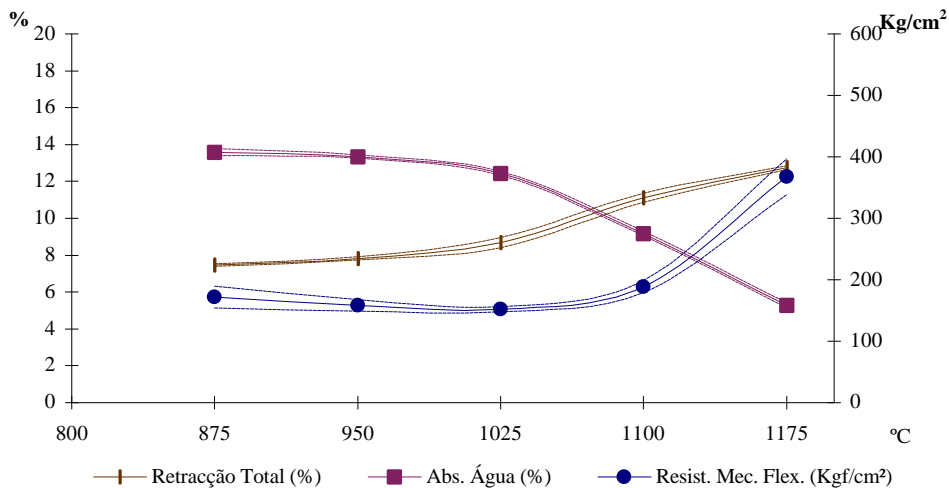
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

NRZ3



Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura	
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C		
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C		
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---		

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



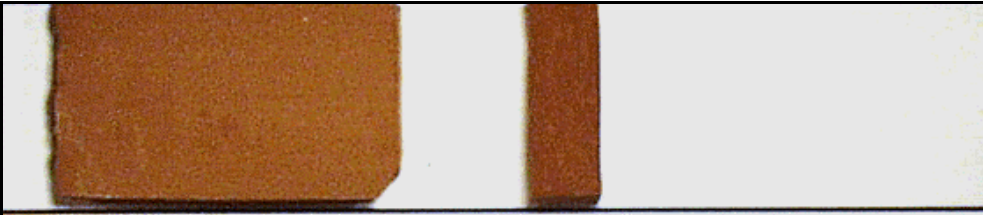

# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Bustos** Referência  
**BST4**  
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<p><b>Pirómetro: 800° C</b> Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---</p>	

# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

<b>Barreiro de Bustos</b> Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima	Referência <b>BST3</b>
---	---------------------------

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 800° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

<b>Barreiro de Bustos</b>	Referência <b>BST2</b>
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima	

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
-------------	---

<p><b>Pirómetro: 800° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
--	--

<p><b>Pirómetro: 875° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
--	--

Ciclo térmico: indicado e 1 hora de manutenção à temperatura máxima	
---	--



<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Taxa de aquecimento: 1° C/min</p>	
--	--

<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Taxa de aquecimento: 2° C/min</p>	
--	--

<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Taxa de aquecimento: 2° C/min</p>	
--	--

# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Bustos** Referência  
BST1  
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<p><b>Pirómetro: 800° C</b> Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---</p>	

# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Fonte de Grou**

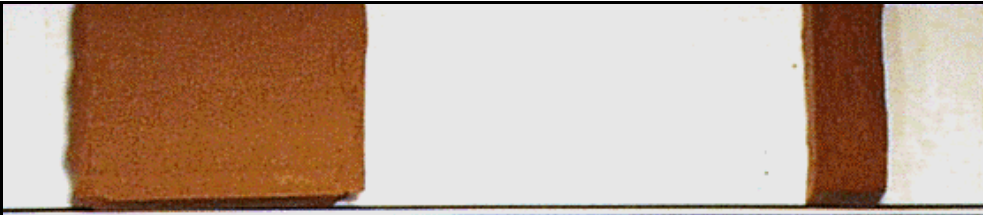
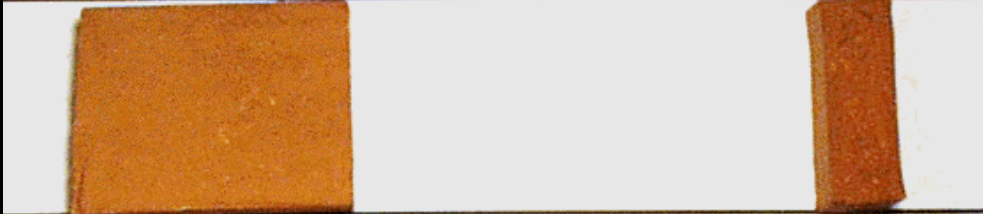

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

**FTG1**

**Temperatura**

**Aspecto dos corpos de prova após cozedura**

<p><b>Pirómetro: 800° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 875° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	







Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

<p><b>Pirómetro: 875° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
--	--



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Aveiro"

**Barreiro de Fonte de Grou** Referência  
FTG2  
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 1° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura	
<b>Pirómetro: 800° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---		

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
---	--	---

# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Asseiceira

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

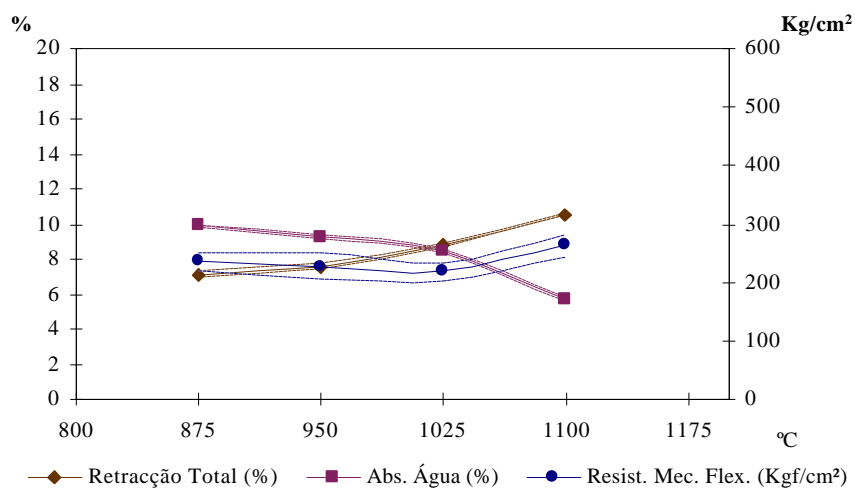
ASS3

Temperatura

Aspecto dos corpos de prova após cozedura

<p><b>Pirómetro: 875° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 1025° C</b></p> <p>Anel de Buller: 995° C</p>	
<p><b>Pirómetro: 1100° C</b></p> <p>Anel de Buller: 1075° C</p>	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Asseiceira

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

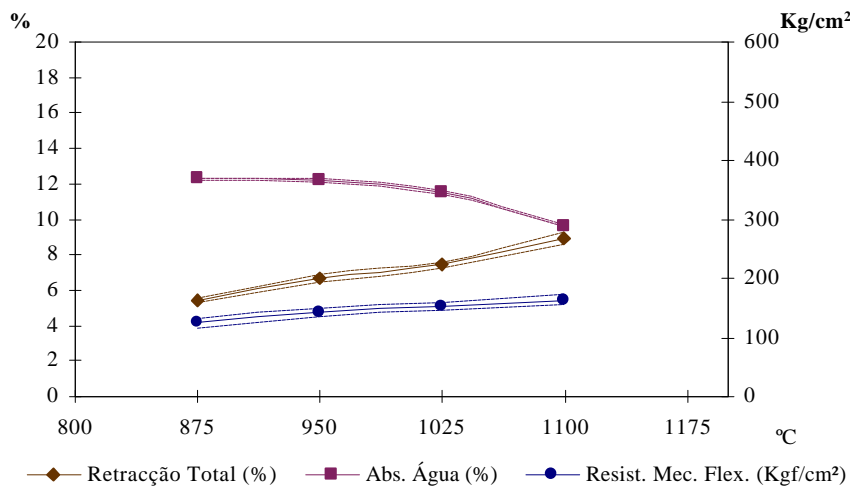
ASS4

Temperatura

Aspecto dos corpos de prova após cozedura

<p><b>Pirómetro: 875° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 950° C</b></p> <p>Anel de Buller: ---</p>	
<p><b>Pirómetro: 1025° C</b></p> <p>Anel de Buller: 995° C</p>	
<p><b>Pirómetro: 1100° C</b></p> <p>Anel de Buller: 1075° C</p>	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Asseiceira

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

ASS5

Temperatura

Aspecto dos corpos de prova após cozedura

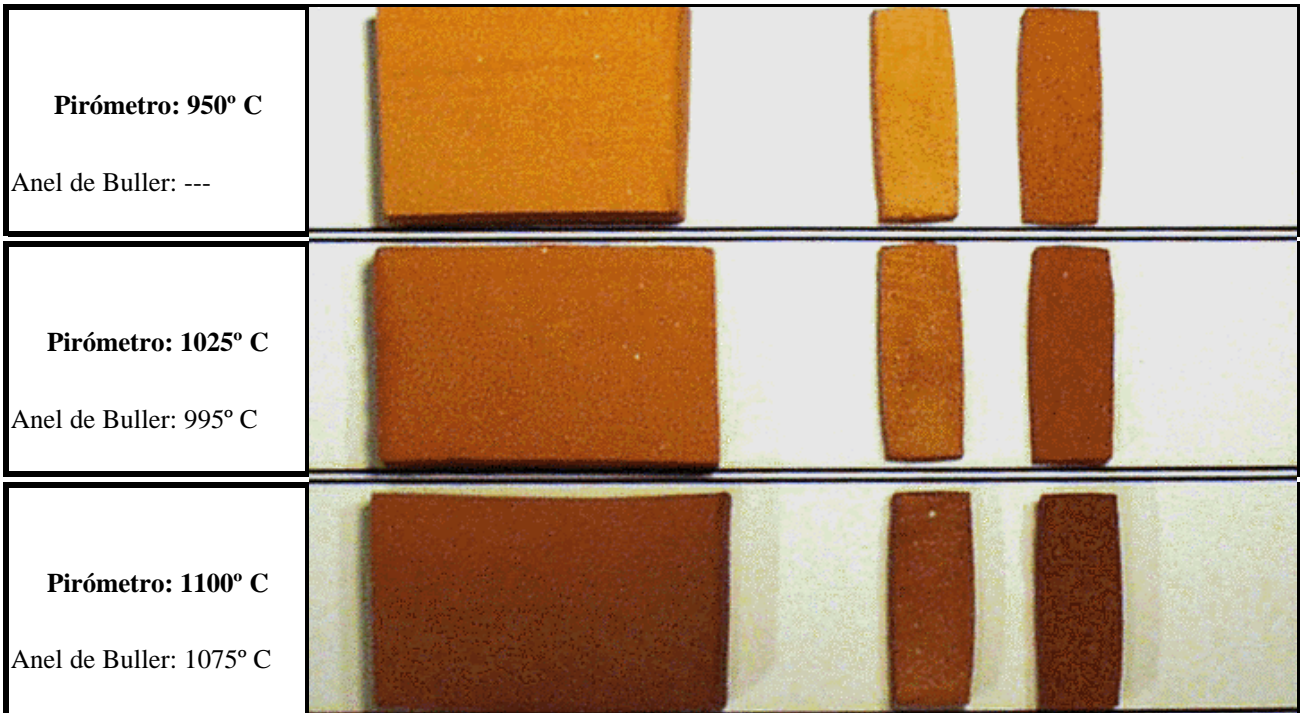
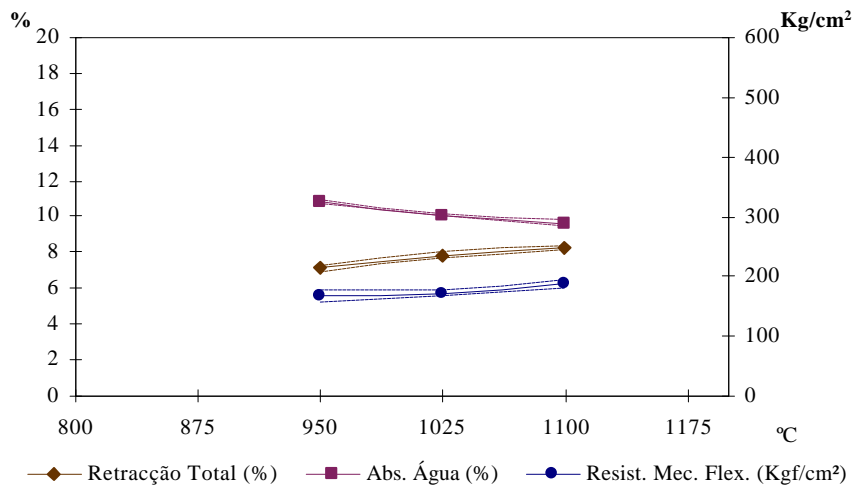


Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vale Preto

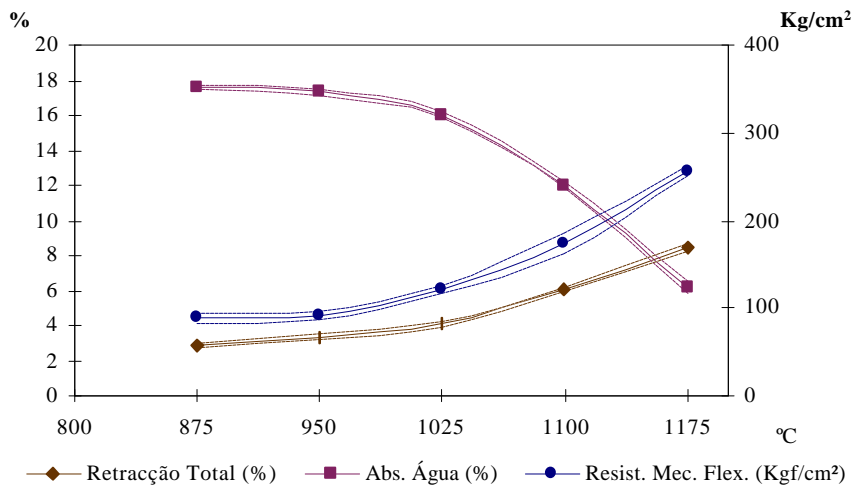
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VPR1

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vale Preto

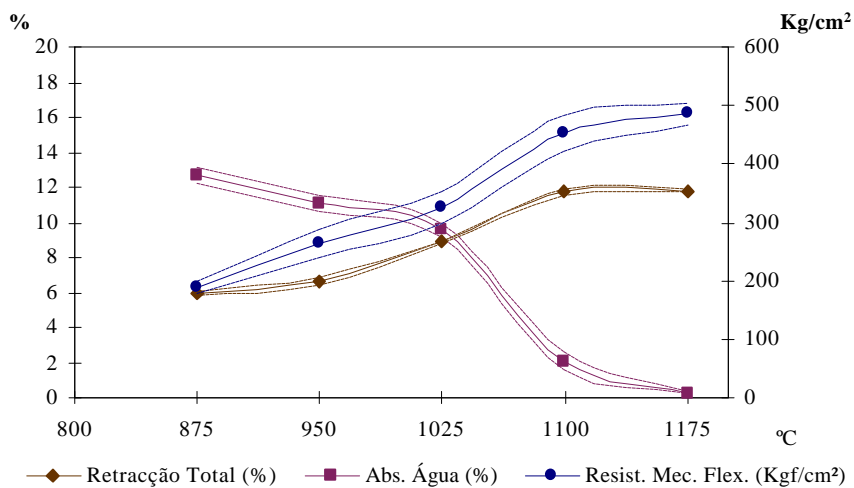
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VPR2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura		
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---			
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---			
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C			
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C			
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---			

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Vale Preto**

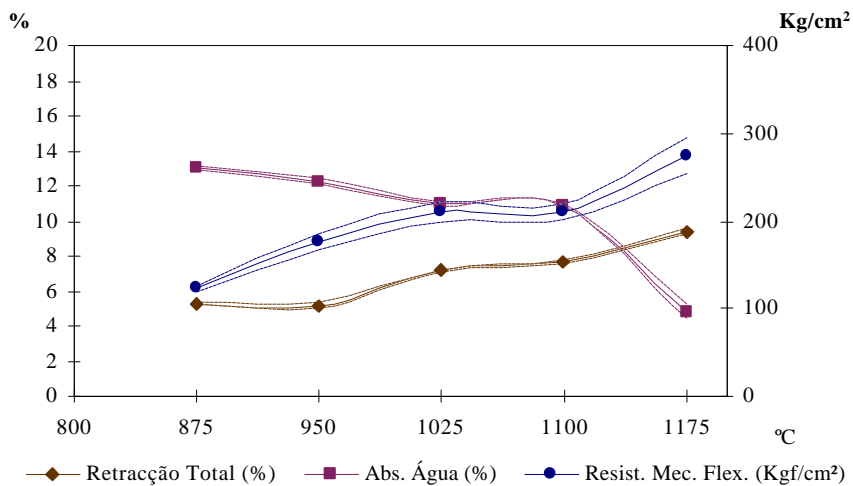
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VPR3

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Meia Via

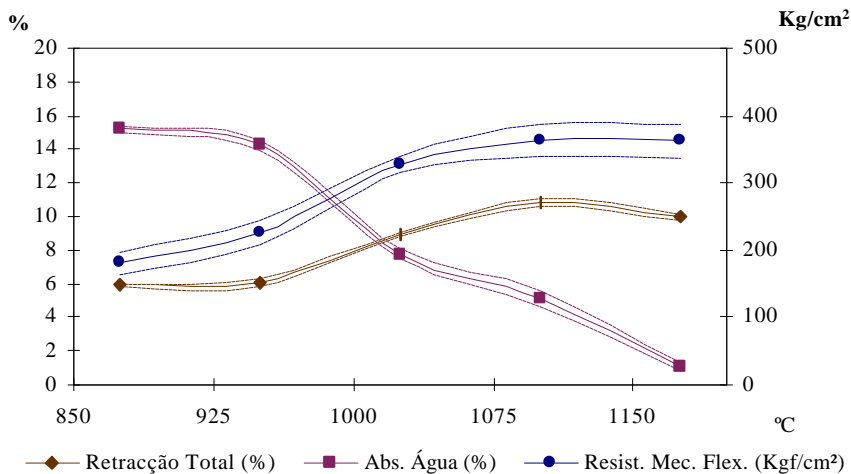
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

MVA1

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura	
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C		
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C		
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---		

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Meia Via**

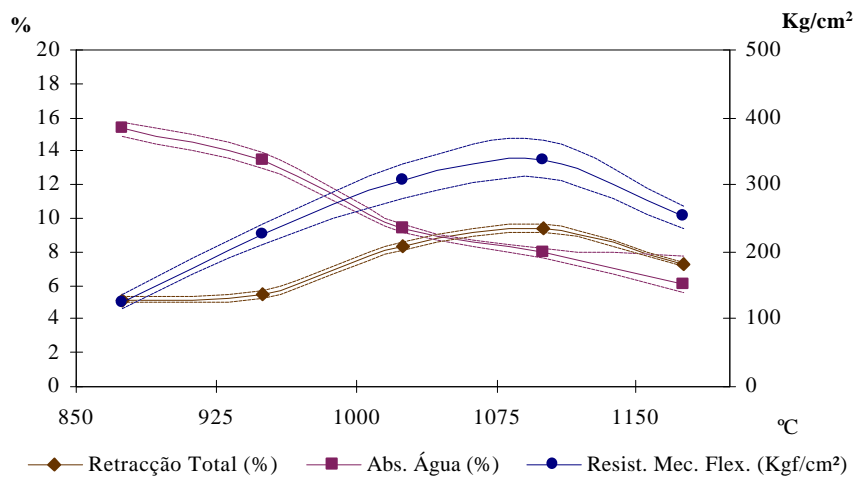
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

MVA2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura	
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C		
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C		
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---		

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Portela**

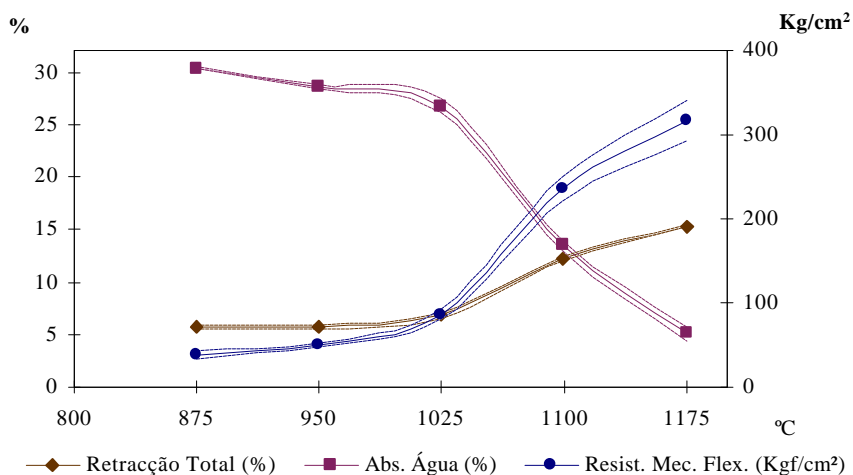
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

**PRT1**

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Portela

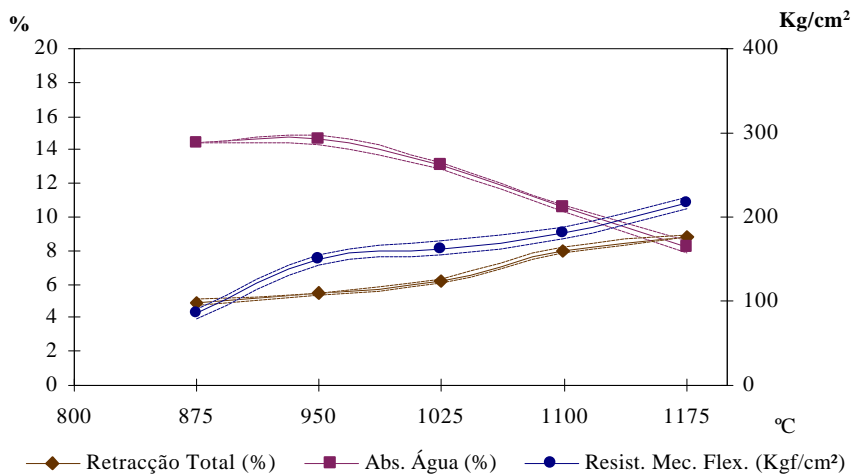
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

PRT2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura	
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---		
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C		
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C		
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---		

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Portela**

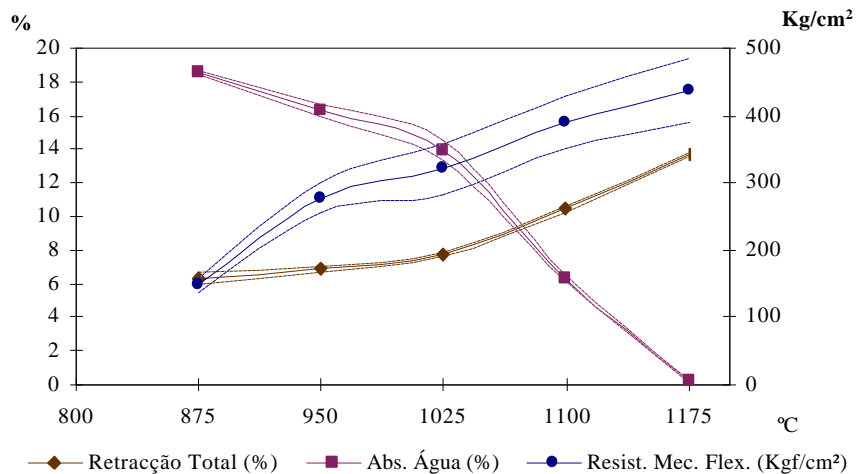
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

**PRT3**

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão

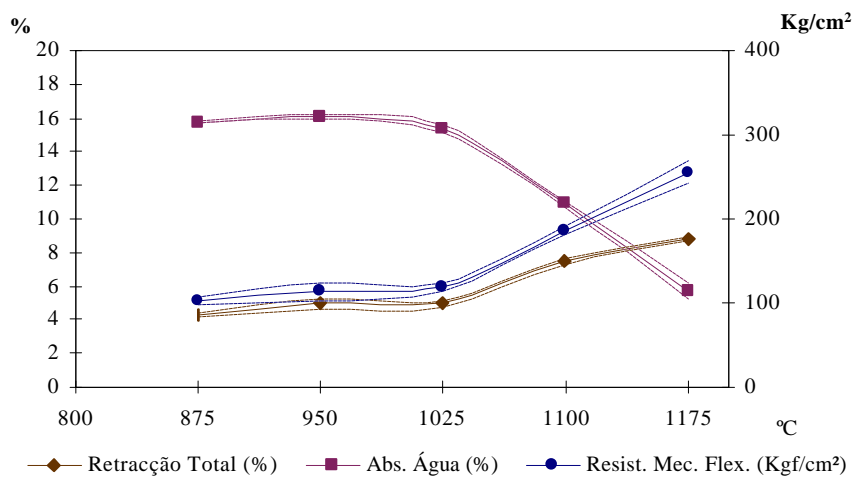


# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Ponte Celeiro** Referência  
PCL1  
Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min. e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Ponte Celeiro

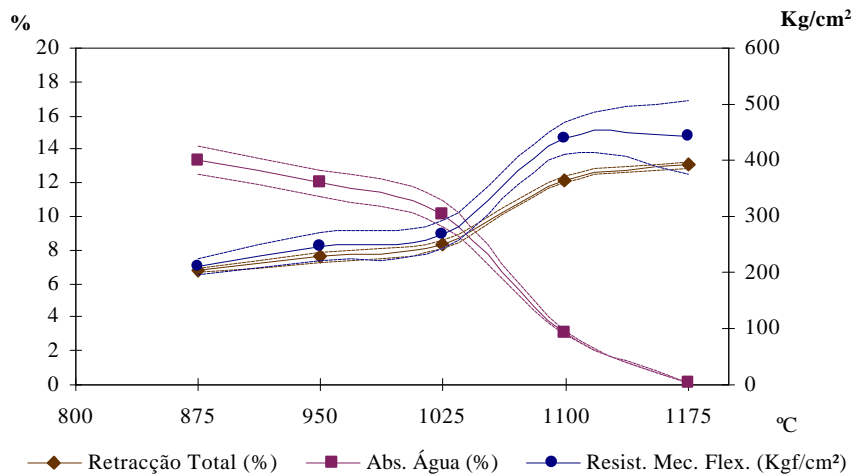
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

PCL2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Azinheira

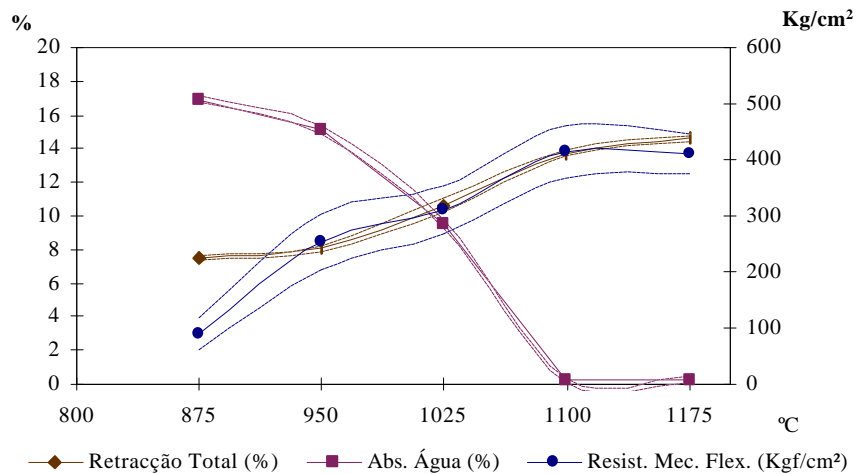
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

AZN1

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Azinheira

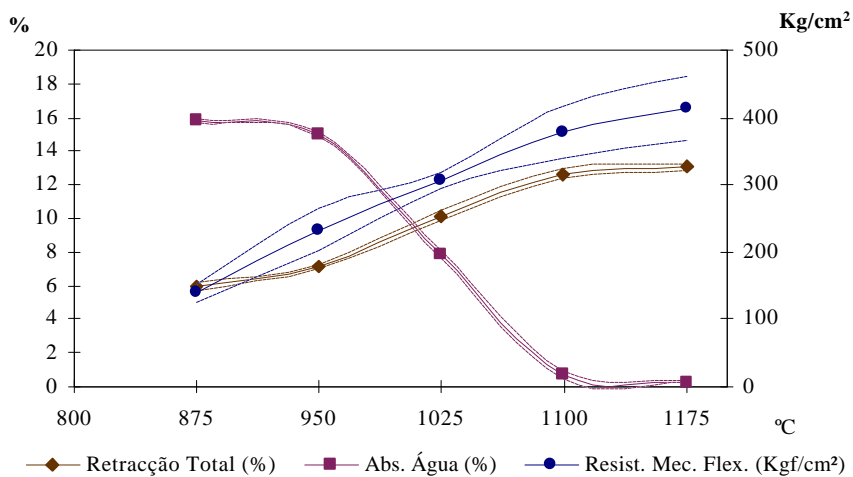
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

AZN2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

**Barreiro de Azinheira**

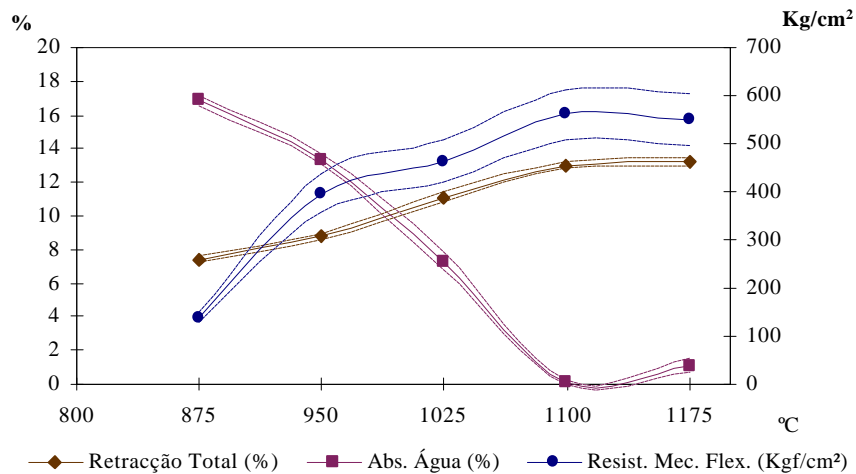
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

AZN3

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vila Nova da Rainha

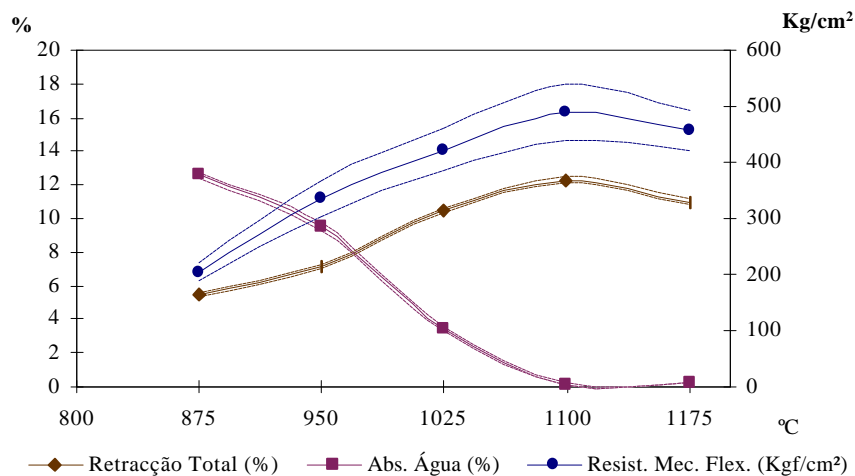
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VNR1

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vila Nova da Rainha

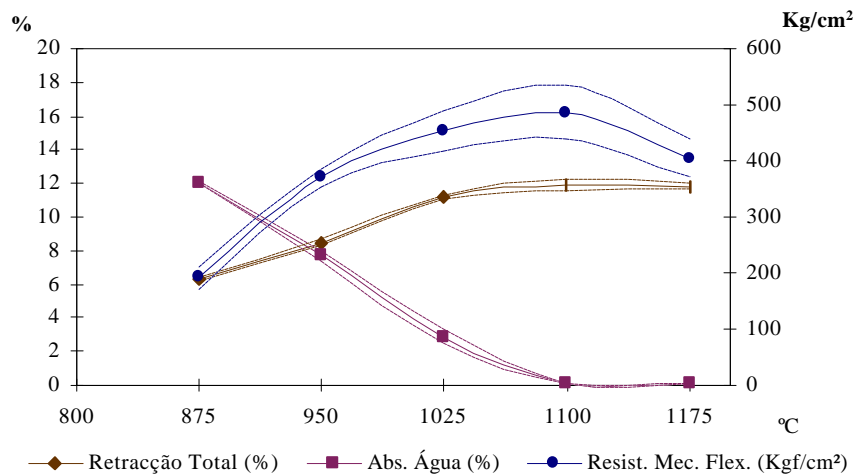
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VNR2

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão



# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vila Nova da Rainha

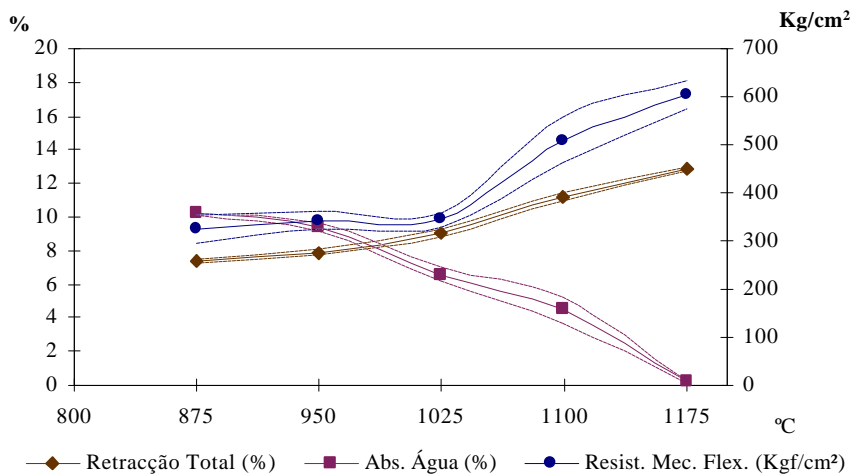
Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VNR3

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão





# Unidade Litoestratigráfica "Argilas de Tomar"

Barreiro de Vila Nova da Rainha

Referência

Ciclo térmico: Taxa de aquecimento de 5° C/min e 1 hora de manutenção à temperatura máxima

VNR4

Temperatura	Aspecto dos corpos de prova após cozedura
<b>Pirómetro: 875° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 950° C</b> Anel de Buller: ---	
<b>Pirómetro: 1025° C</b> Anel de Buller: 995° C	
<b>Pirómetro: 1100° C</b> Anel de Buller: 1075° C	
<b>Pirómetro: 1175° C</b> Anel de Buller: ---	

Diagrama das propriedades cerâmicas médias e respectivos desvios padrão

