INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE MATÉRIAS-PRIMAS MINERAIS DE SANTIAGO DO CACÉM (ALENTEJO) E DAS SUAS POTENCIALIDADES PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

Ruben Sílvio Varela dos Santos Martins

Orientador: Doutor Celso de Sousa Figueiredo Gomes, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri.

Dissertação apresentada à Universidade de Évora para a obtenção do grau de Doutor em Geologia.

Universidade de Évora

Évora, 2006

U.E Serviços Académicos	N.º 3782
14/09/06 Filomena	Sector: PG

Universidade de Aveiro
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
3810 AVEIRO (Portugal)

PARECER

Celso de Sousa Figueiredo Gomes, presentemente na situação de Professor Catedrático aposentado da Universidade de Aveiro, na qualidade de orientador científico do doutorando **Ruben Sílvio Varela dos Santos Martins**, Assistente do Departamento de Geociências da Universidade de Évora, considera que a dissertação de doutoramento por ele elaborada e intitulada " Investigação Científica e Tecnológica de Matérias-Primas Minerais de Santiago do Cacém (Alentejo) e das suas Potencialidades para a Indústria Cerâmica", quer em termos de estrutura, quer em termos de conteúdo científico, reúne condições para poder ser presente a discussão em provas públicas de doutoramento a realizar oportunamente na Universidade de Évora.

Universidade de Aveiro, 04 de Setembro de 2006

Celso de Sousa Figueiredo Gomes

(Celso de Sousa Figueiredo Gomes)

Telef. 234 370 200 * Fax 234 370 605

INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE MATÉRIAS-PRIMAS MINERAIS DE SANTIAGO DO CACÉM (ALENTEJO) E DAS SUAS POTENCIALIDADES PARA A INDÚSTRIA CERÂMICA

Ruben Sílvio Varela dos Santos Martins

Orientador: Doutor Celso de Sousa Figueiredo Gomes, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

169019

Esta tese não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri.

Dissertação apresentada à Universidade de Évora para a obtenção do grau de Doutor em Geologia.

Universidade de Évora

Évora, 2006

A ciência é uma porta aberta para o Mundo. No entanto, por vezes levamos com ela!

Ruben Varela Martins, 2006

Agradecimentos

Uma tese de Doutoramento, é um empreendimento árduo e de longos anos que requer um empenhamento do candidato e, incontornavelmente, acaba por envolver pessoas de família, colegas e amigos.

Esta tese tornou-se possível devido à preciosa colaboração de instituições e pessoas às quais endereço os meus sinceros agradecimentos.

Apesar de todo o trabalho desenvolvido no âmbito desta tese ter ocorrido após o desaparecimento do Prof. Francisco Gonçalves, gostaria de aqui deixar registada a minha homenagem à sua Memória, a minha profunda gratidão e o meu agradecimento pela confiança que depositou em mim.

Ao Professor Celso Gomes, pelos muitos ensinamentos que me tem transmitido desde o meu tempo de aluno do Curso de Engª Geológica, na Universidade de Aveiro. De facto, foi um privilégio ser seu aluno e orientando, ao longo de todos estes anos. Os meus agradecimentos pela amizade incondicional, pelo apoio demonstrado nos momentos mais difíceis, pelo acompanhamento científico e orientação que prestou ao longo da realização deste trabalho.

Um especial agradecimento à minha grande amiga Paula Faria pela sua amizade, pelo apoio prestado durante todo este tempo, pelo acompanhamento, críticas, sugestões e tratamento gráfico.

À Engª Rosa Rocha, por ter sido um pilar desta tese, pelos conhecimentos que me transmitiu, pela sua amizade, pelo precioso apoio prestado durante todos os ensaios laboratoriais executados no Cencal, muitas das vezes em detrimento da sua vida particular.

Ao Cencal, Centro de Formação Profissional Para a Indústria Cerâmica, das Caldas da Rainha e em particular ao seu Director, Dr. António Neto e à Engª Maria Helena Arroz, por terem tornado possível a realização de todos os ensaios tecnológicos, nos seus laboratórios e pela profícua colaboração que vem desde os tempos do meu Mestrado.

Ao Doutor José Luís de Almeida Silva, pelo seu livro "Cenários para a indústria dos sectores tradicionais em Portugal num horizonte de 2010/2015 e aplicação da prospectiva estratégica à indústria cerâmica", tendo sido uma ferramenta de trabalho de grande qualidade que contribuiu para a minha compreensão da indústria cerâmica em Portugal.

Ao Engº Paulo Cordeiro e à Engª Maria Evangelista Vicente pelas importantíssimas informações técnicas sobre a indústria cerâmica que me facultaram.

À Fundação Eugénio de Almeida pela bolsa concedida, possibilitando assim a execução dos trabalhos de campo e de grande parte da investigação desenvolvida. Num país como Portugal, onde o apoio à investigação, na maior parte das vezes se fica por belas palavras circunstanciais, é importante a existências de Fundações como a da Eugénio de Almeida que, apoiando a investigação contribui de forma concreta para o desenvolvimento da Região Alentejo.

Às minhas amigas Andreza Sousa e Margarida Maçaneiro por todo apoio prestado e amizade demonstrada ao longo destes anos.

Ao Doutor Giuseppe Manupella, a minha homenagem à sua Memória e os meus agradecimentos pelos conselhos e orientações científicas prestadas.

Aos meus amigos Rogério Peyroteo, João Matos, José Mirão, Pedro Nogueira, Joaquim Filipe da Silva e João Carraça pela colaboração prestada no tratamento gráfico e pelas preciosas sugestões que muito serviram para enriquecer este trabalho.

Ao Jorge Miguel Morais Santos pelas profícuas conversas sobre interpretação estatística de dados.

Ao meu colega António Chambel pela vastíssima informação disponibilizada sobre os recursos hídricos de Sines e Sado-Alvalade.

À minha colega Rita Fonseca pela disponibilização da sua Tese e pela amizade demonstrada.

Ao meu colega António Pinho, pelo apoio que sempre se prontificou a dar e pela disponibilização da sua Tese.

Ao Engº Eduardo Ferraz, pela disponibilização da sua Tese e pelas informações prestadas.

Ao Sr. Raul Oliveira pela preciosa colaboração que me prestou na zona de Santiago do Cacém. De facto, muitas "portas" se abriram graças à sua influência, facilitando-me todo um trabalho de pesquisa.

À Idalinda Fernandes e Maria Teresa Balixa, funcionárias do secretariado do Departamento de Geociências da Universidade de Évora, pela inesgotável disponibilidade e paciência para ajudarem em tudo o que está aos seus alcances.

À Sandra Cruz, à Celeste Travessa, à Vanda Pinheiro pela colaboração prestada durante os trabalhos de campo e de laboratório que decorreram na Universidade de Évora.

Às Engenheiras Cristina Sequeira e Denise Terroso, pela colaboração prestada nos trabalhos de laboratório realizados na Universidade de Aveiro.

Muitos colegas e amigos houve que, com simples palavras e incentivos, por vezes conversas de corredor, foram verdadeiras ajudas para conseguir ultrapassar este obstáculo. Os meus agradecimentos ao Pedro Madureira, Carlos Ribeiro, José Carrilho, Isabel Ratola, Luís Lopes e Auzenda Balbino.

Ao Departamento de Geociências da Universidade de Évora pelas dispensas de serviço docente concedidas e aos meus colegas que, com esforço se prestaram a substituir-me nas disciplinas que normalmente me eram destinadas, permitindo-me assim desenvolver os trabalhos no âmbito desta Tese.

Por último a toda a minha família, quais soldados na frente da batalha, é nela que encontro a força e a inspiração necessária para ultrapassar os obstáculos que vou deparando nesta minha caminhada.

A todos vós, muito obrigado – é bom ter amigos assim.

Resumo

A cerâmica tradicional utiliza a argila ou barro como matéria-prima essencial. No Alentejo, devido à carência desta matéria-prima, a indústria cerâmica é por assim dizer inexistente, havendo que importar de outras regiões, quer os chamados produtos cerâmicos estruturais (tijolo e abobadilha), quer as cerâmicas para aplicações em pavimentação e revestimento (mosaico e telha).

Esta carência de matéria-prima mineral, que se tem vindo a agravar nas últimas décadas, acarreta graves problemas e inconvenientes económicos e sociais a esta região, que possui alguns pólos cerâmicos de reconhecido valor.

Importa por isso, pesquisar, caracterizar, quantificar e avaliar matérias-primas alternativas, como por exemplo, xistos paleozóicos de baixo grau de metamorfismo, que possuam as propriedades fundamentais exigíveis em conformidade com as aplicações previsíveis.

Os estudos desenvolvem-se na região de Santiago do Cacém, por aí ocorrer uma grande variedade litológica, apresentando reservas significativas que poderão futuramente servir de suporte à implantação de indústrias cerâmicas no Alto Alentejo.

Devido à proximidade geográfica entre as diferentes litologias, realizou-se uma investigação paralela englobando os xistos do Paleozóico, as formações de calcários, margas, dolomitos e arenitos, todas elas com elevado potencial para diferentes aplicações cerâmicas.

O estudo englobou numa primeira fase, trabalho de campo, para seleccionar e caracterizar os locais de amostragem, das diferentes litologias, tendo-se efectuada a recolha de material geológico, para futura caracterização físico-química e ensaios tecnológicos.

Os ensaios de caracterização foram executados nos laboratórios dos Departamentos de Geociências da Universidade de Évora e da Universidade de Aveiro e os ensaios tecnológicos tiveram lugar nos laboratórios do Cencal - Centro de Formação Profissional para a Indústria Cerâmica, nas Caldas da Rainha.

De entre as matérias-primas estudadas, merecem particular destaque, pelos resultados evidenciados nos ensaios tecnológicos a argila A117, datada do Plio-

Plistocénico, a argila A112, datada do Kimeridgiano-Oxfordiano médio, a marga A5 do Hetangiano-Sinemuriano e finalmente o xisto A120 pertencente à Formação de Mira.

No que diz respeito às pastas cerâmicas formuladas com as matérias-primas previamente seleccionadas e em percentagens predefinidas, conclui-se que as pastas n^{os} 9, 7 e 1 foram as que revelaram as propriedades cerâmicas mais satisfatórios com vista à sua aplicação no fabrico de cerâmica estrutural.

Abstract

The traditional ceramics uses clay as essential raw material. In Alentejo, due to the scarcity of this raw material, the ceramics industry is almost inexistent, being necessary to import from other regions, both raw materials (to mantain the activity of few pottery plants) and ceramic products (brick, floor tile, roof tile, wall tile, etc.).

The scarcity of clay bears serious problems and economic and social inconvenients to the region whose pottery has been recognized for many years by its unique designs.

That's why it was found interesting to systematically survey, characterize, quantify and evaluate any deposits of clay or of clayey materials (for example, marls and Paleozoic schists of low of metamorphic grade) and other potentially interesting ceramic raw materials, such as limestone, dolostone and sandstone, existing in the region.

Studies have been developed in the area of Santiago do Cacém due to, both the existence in the past of ceramic plants, and the great variety of lithologies outcroping in the area.

This study, in a first phase, gathered geological field information in order to select the best outcrops of potentially interesting geomaterials, where the sampling survey would be carried out. In a second phase, samples were chemically, mineralogically and technologically characterized. In a third phase ceramic pastes had been prepared and their ceramic properties were assessed.

The characterization studies were made at the of the Geosciences Department of the University of Évora and at the Laboratories of the University of Aveiro. The technological studies were carried out at the Cencal Laboratories – Centro de Formação Profissional para a Industria Cerâmica (Profissional Learning Centre for the Ceramics Industry) in Caldas da Rainha.

Among the investigated raw materials, some of them such as, the clay A117 dated from the Plio-Plistocene, the clay A112, dated from the Kimeridgian-Oxfordian medium, the marl A5 dated the Hetangian-Sinemurian, and the schist A120, belonging to the Mira Formation have shown the best properties in regard to its eventual use as raw materials for structural ceramics.

Within the ceramic pastes prepared with the previously selected raw materials properly blended in pre-defined percentages, the three pastes no 9, 7 and 1 were the ones that showed the best properties in terms of the potential manufacture of construction ceramic.

Índice

Agradecimentos	.....	i
Resumo	.....	v
Abstract	.....	vii
Índice	.....	ix
Índice de Figuras	.....	xiii
Índice de Quadros	.....	xvii
Capítulo 1		
1.1.	Introdução.....	1
1.2.	Santiago do Cacém e Sua Origem.....	16
Capítulo 2		
2.1.	Enquadramento.....	19
2.1.1.	Caracterização Sócio-Económica.....	19
2.1.2.	Flora e Fauna.....	26
2.1.3.	Clima.....	28
2.1.4.	Geomorfologia e Hidrografia.....	29
2.1.5.	Capacidade de Uso do Solo.....	34
2.1.6.	Geologia.....	36
2.1.7.	Recursos Minerais da Região e Possíveis Aplicações.....	50
Capítulo 3		
3.1.	Sistemática dos Minerais Argilosos.....	59
3.2.	Minerais Argilosos Cristalinos com Estruturas em Camadas....	66
3.2.1.	Grupo do Caulino – Serpentina.....	66
3.2.2.	Grupo da Ilite ou das Micas Argilosas.....	69
3.2.3.	Grupo da Montmorilonite – Saponite.....	71
3.2.4.	Grupo da Clorite.....	73
3.2.5.	Grupo da Vermiculite.....	74
3.2.6.	Grupo da Pirofilite – Talco.....	75
3.3.	Minerais Argilosos cristalinos com Estruturas em Pseudocamadas (Fitas).....	76
3.3.1.	Grupo da Palygorskite – Sepiolite.....	76
3.4.	Grupo dos Interestratificados	79
3.5.	Grupo dos Minerais não Cristalinos ou Fracamente Cristalinos.	80
Capítulo 4		
	Propriedades das Argilas.....	83
4.1.	Granularidade e Granulometria.....	83
4.2.	Superfície Específica.....	84
4.3.	Capacidade de Troca Catiónica	85
4.4.	Propriedades Coloidais e Reológicas do Sistema Argila+Água.	88
4.5.	Plasticidade.....	92
4.6.	Endurecimento Após Secagem e Cozedura.....	94
Capítulo 5		
	Matérias-Primas Cerâmicas.....	97
5.1.	Matérias-Primas Plásticas.....	100
5.1.1.	A Argila.....	101
5.1.1.1.	A Argila na Indústria Ceâmica	111

5.1.1.2.	"China Clay" ou Caulino	113
5.1.1.3.	"Fire Clay" ou Argila Refractária	125
5.1.1.4.	"Ball Clay" ou Argila em Bolas, Plástica e Relativamente Refractária	126
5.1.1.5.	Bentonite	128
5.1.1.6.	Argilas Fibrosas	131
5.1.1.7.	Argila Comum	133
5.2.	Matérias-Primas não Plásticas	141
5.2.1.	Feldspatos	141
5.2.2.	Sienito Nefelínico	143
5.2.3.	Calcários, Dolomias e Calcite	144
5.2.4.	Talco	147
5.2.5.	Chamote	152
5.2.6.	Diatomito	153
5.2.7.	Quartzo	154
Capítulo 6		
	Metodologias de Trabalho	165
6.1.	Metodologias dos Trabalhos de Campo	167
6.2.	Matodologias dos Trabalhos Laboratoriais	178
6.2.1.	Ensaios de Caracterização Físico-Química	179
6.2.1.1.	Granularidade e Análise Granulométrica	179
6.2.1.2.	Densidade	183
6.2.1.3.	Ensaio Expansibilidade	184
6.2.1.4.	Limites de Consistência e Plasticidade	187
6.2.1.5.	Determinação da Matéria Orgânica	192
6.2.1.6.	Azul de Metileno	195
6.2.1.7.	Capacidade de Troca Catiónica	202
6.2.1.8.	Composição Mineralógica – Identificação Pelo Método da Difracção de Raios X (DRX)	205
6.2.1.9.	Composição Química – Fluorescência de Raios X	215
6.2.2.	Ensaios Tecnológicos	220
6.2.2.1.	Trabalhabilidade e Conformação	222
6.2.2.2.	Secagem e Rehidratação	227
6.2.2.3.	Eflorescências	229
6.2.2.4.	Cozedura e Absorção	230
6.2.2.5.	Retracção Linear: Verde-Seco, Seco-Cozido e Total	232
6.2.2.6.	Resistência Mecânica à Flexão	235
6.2.2.7.	Análise Térmica-Dilatométrica	239
Capítulo 7		
	Processo Cerâmico	241
7.1.	Preparação	241
7.2.	Secagem	245
7.3.	Cozedura	251
7.3.1.	Transformações Térmicas dos Minerais	251
7.3.2.	Forno-Túnel e Curva de Cozedura	257
7.4.	Defeitos dos Corpos Cerâmicos	261

Capítulo 8

Caracterização e Comportamento Cerâmico dos Materiais Ensaiados..... 265
8.1. Caracterização Físico-Química..... 265
8.1.1. Granularidade e Granulometria..... 265
8.1.2. Densidade..... 272
8.1.3. Expansibilidade..... 275
8.1.4. Limites de Consistência..... 279
8.1.5. Determinação da Matéria Orgânica..... 285
8.1.6. Superfície Específica – Ensaio do Azul de Metileno..... 286
8.1.7. Capacidade de Troca Catiónica..... 289
8.1.8. Composição Química..... 290
8.1.9. Composição Mineral..... 294
8.2. Ensaios Tecnológicos e Comportamento Cerâmico de Matérias-Primas e Pastas..... 306
8.2.1. Matérias-Primas..... 306
8.2.1.1. Trabalhabilidade, Extrusabilidade e Conformação..... 306
8.2.1.2. Secagem..... 309
8.2.1.3. Cozedura..... 312
8.2.1.3.1. Transformações Minerais..... 314
8.2.1.3.2. Cozedura a 900 °C..... 320
8.2.1.3.3. Cozedura a 1000 °C..... 322
8.2.1.3.4. Cozedura a 1100 °C..... 324
8.2.1.3.5. Evolução do Comportamento Cerâmico das Matérias-Primas à Temperatura de Secagem (110 °C) e às Temperaturas de Cozedura (900 °C, 1000 °C e 1100 °C)..... 327
8.2.2. Pastas Cerâmicas..... 330
8.2.2.1. Trabalhabilidade, Extrusabilidade e Conformação..... 330
8.2.2.2. Secagem..... 335
8.2.2.3. Cozedura..... 339
8.2.2.3.1. Transformações Cerâmicas..... 339
8.2.2.3.2. Cozedura a 900 °C..... 344
8.2.2.3.3. Cozedura a 1000 °C..... 347
8.2.2.3.4. Cozedura a 1100 °C..... 350
8.2.2.3.5. Evolução do Comportamento Cerâmico das Pastas às Temperaturas de Secagem (110 °C) e à Temperatura de Cozedura (900 °C, 1000 °C e 1100 °C)..... 353

Capítulo 9

Parâmetros a Ponderar num Estudo de Viabilidade de Instalação de uma Unidade Fabril de Cerâmica Estrutural em Santiago do Cacém..... 359
9.1. Enquadramento Legal..... 359
9.2. Reservas Geológicas..... 374
9.3. Reservas Hídricas..... 376
9.4. Conjuntura Económica..... 378

Capítulo 10

Conclusões..... 381

Bibliografia..... 397
Legislação Consultada..... 409
Sites da Internet Consultados..... 413
Anexo I Localização e Amostragem..... 416
Anexo II Ensaios Físicos..... 426
Anexo III Ensaios Químicos..... 436
Anexo IV Composição Mineralógica..... 442
Anexo V RMF de Matérias-Primas..... 450
Anexo VI RMF de Pastas..... 454

Índice de Figuras

Capítulo 1

Fig. 1 Variação de número de unidades fabris de cerâmica em Portugal, entre 1973 e 1997..... 8

Fig. 2 Valor Bruto de Produção (VBP) entre 1996 e 1997..... 9

Fig. 3 Comparação das produtividades nas indústrias do Barro Branco e do Barro Vermelho..... 13

Fig. 4 Região Sul Portuguesa e distribuição de matérias-primas cerâmicas..... 15

Capítulo 2

Fig. 5 Coluna Estratigráfica da região de Santiago do Cacém..... 49

Fig. 6 Distribuição de recursos minerais e hidrominerais da Região Alentejo..... 57

Capítulo 3

Fig. 7 Representação esquemática das unidades tetraedro e octaedro e das folhas estruturais..... 63

Fig. 8 Água higroscópica ou de adsorção (H_2O); água zeolítica ou de absorção ($\mathbf{H_2O}$); água estrutural ou hidroxílica (OH)..... 66

Fig. 9 Representação esquemática da estrutura cristalina da Caulinite..... 67

Fig. 10 Representação esquemática das unidades estruturais da Ilite..... 70

Fig. 11 Modelo estrutural da Pirofilite e do Talco..... 76

Fig. 12 Modelo estrutural da Palygorskite e da Sepiolite..... 78

Capítulo 4

Fig. 13 Representação esquemática da distribuição de cargas eléctricas e da dupla camada difusa junto de uma partícula coloidal negativa... 89

Capítulo 5

Fig. 14 Ciclo das rochas..... 102

Fig. 15 Zonas de alteração adjacentes a um veio intrusivo..... 106

Fig. 16 Estabilidade dos minerais à alteração..... 106

Fig. 17 Classificação de argilas para uso cerâmico..... 113

Fig. 18 Diagrama de tratamento de areias e caulinos na unidade de Casal dos Braçais..... 119

Fig. 19 Delaminação da Caulinite por clivagem basal..... 121

Fig. 20 Centros de produção de areias, argilas, caulino, saibro e seixo..... 124

Fig. 21 Curvas granulométricas de argilas comuns..... 134

Fig. 22 Diagrama de Winkler: 1-tijolo maciço; 2- tijolo furado; 3- telha; 4-tijoleira..... 138

Fig. 23 Soluções sólidas dos Feldspatos..... 142

Fig. 24 Dilatação de misturas Talco – argila, a temperatura de cozimento de 1350 ºC..... 150

Fig. 25 Aplicações industriais do Talco..... 151

Fig. 26 Diagrama PT para os diferentes polimorfos da sílica..... 161

Fig. 27 Expansão térmica de materiais siliciosos..... 162

Capítulo 6

Fig. 28 Enquadramento Geográfico da área em estudo..... 166

Fig. 29 Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona de Santiago do Cacém..... 169

Fig. 30 Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona de Boticos / Arealão, junto à estrada 121 170
Fig. 31 Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona entre Sabóia e Odemira 171
Fig. 32 Amostra A120 171
Fig. 33 Local onde foi colhida a amostra A1A0 172
Fig. 34 Pormenor dos dois tipos cromáticos de marga representados na amostra A1A0 173
Fig. 35 Amostra A16, dolomías em plaquetas 174
Fig. 36 Amostra A5, constituída por marga esmectítica 175
Fig. 37 Cabeço do Barro, local onde foi colhida a amostra A112 176
Fig. 38 Amostra A10; areias avermelhadas Plio-Plistocénicas 176
Fig. 39 Depósito onde foi colhida a amostra A117 177
Fig. 40 Depósito de areia quartzosa, onde foi colhida a amostra A118 177
Fig. 41 Representação esquemática do significado físico dos limites de consistência 187
Fig. 42 Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini 190
Fig. 43 Constituição da matéria orgânica existente na matéria mineral sólida 193
Fig. 44 Representação da molécula de Azul de Metileno 196
Fig. 45 Processo de adsorção do AM por uma argila 197
Fig. 46 Fluxograma da titulação 200
Fig. 47 Equipamento utilizado durante a filtragem 203
Fig. 48 Pormenor da filtragem de uma amostra durante o ensaio de CTC 204
Fig. 49 Processo de destilação de uma amostra saturada com acetato de amónio 204
Fig. 50 Coloração da solução antes (a) e depois (b) da titulação com ácido clorídrico 205
Fig. 51 Ilustração geométrica da Lei de Bragg, sobre a difracção de raios X, por um cristal 206
Fig. 52 Esquema de funcionamento de um difractómetro de fonte linear 208
Fig. 53 Secções dos perfis de DRX duma mesma amostra de caulino e correspondente a quatro montagens 211
Fig. 54 Esquema de funcionamento de um espectrómetro de Raios X 216
Fig. 55 Comportamento da pasta na extrusão consoante o seu conteúdo em matéria argilosa 223
Fig. 56 Secagem parcial em molde de gesso 225
Fig. 57 Extrusora Macocer e lastra de argila 226
Fig. 58 Provetes extrudidos com dimensões de 100 mm x 10 mm 226
Fig. 59 Medição com paquímetro digital do valor da retracção 234
Fig. 60 Prensa Zwick e provete a ser submetido a ensaio 238
Fig. 61 Dilatómetro Bähr DIL801L 240

Capítulo 7

Fig. 62 Amassador e câmara de vácuo 243
Fig. 63 Curva de pressão para os diferentes sectores da extrusora 244
Fig. 64 Esquema do molde de uma extrusora, vista de frente (A), de lado (B) e de trás (C) 245

Fig. 65 Variação do rendimento de secagem em função do tempo..... 247
Fig. 66 Forno túnel de fogo fixo e curva de cozedura..... 258
Fig. 67 Fissuras em tijolo por aquecimento brusco..... 262

Capítulo 8

Fig. 68 Curvas granulométricas das amostras estudadas e ensaiadas..... 267
Fig. 69 Representação no Diagrama de Winkler das amostras dos geomateriais submetidas ao ensaio granulométrico por sedimentação..... 271
Fig. 70 Correlações entre expansibilidades e teores de humidade..... 278
Fig. 71 Coeficientes de correlação entre índices de plasticidade determinados pelos métodos do Cone Penetrométrico e da Concha de Casagrande..... 282
Fig. 72 Distribuição das amostras dos geomateriais caracterizados no Diagrama de Casagrande..... 285
Fig. 73 Teste da mancha realizado na amostra A120, durante cinco minutos..... 288
Fig. 74 Difractograma de amostra total da amostra A1..... 296
Fig. 75 Difractograma de agregado orientado submetido a tratamento com glicerol e aquecimento a 500 ºC..... 297
Fig. 76 Difractograma de amostra total da amostra A1A0..... 297
Fig. 77 Difractograma de amostra total da amostra A5..... 298
Fig. 78 Difractograma de agregado orientado, tratado com glicerol da amostra A5..... 299
Fig. 79 Difractograma de agregado orientado, submetido a tratamento térmico a 300 ºC, da amostra A5..... 299
Fig. 80 Difractograma de agregado orientado, submetido a tratamento térmico a 500 ºC, da amostra A5..... 300
Fig. 81 Difractograma de amostra total da amostra A112..... 301
Fig. 82 Difractograma de amostra total da amostra A117..... 302
Fig. 83 Difractograma da amostra A117 com tratamento com glicerol..... 303
Fig. 84 Difractograma da amostra A117, submetida a tratamento térmico a 300 ºC..... 304
Fig. 85 Difractograma de amostra total correspondente à amostra A10..... 305
Fig. 86 Difractograma de amostra total da amostra A118..... 305
Fig. 87 Correlação entre índice de plasticidade e a percentagem de humidade de extrusão (base húmida)..... 307
Fig. 88 Parâmetros relativos ao comportamento das matérias-primas durante a secagem..... 310
Fig. 89 Gradientes térmicos de cozedura até 900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC.... 313
Fig. 90 Variação do comprimento dos provetes em função da temperatura de aquecimento..... 318
Fig. 91 Difractogramas evidenciando as fases de alta temperatura observadas nas matérias-primas cozidas..... 319
Fig. 92 Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 900ºC..... 321
Fig. 93 Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 1000 ºC..... 323

Fig. 94	Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 1100 ºC.....	325
Fig. 95	Provetes da marga A1A0, cozidos a 1100 ºC.....	326
Fig. 96	Propriedades cerâmicas das matérias-primas utilizadas na formulação das pastas.....	329
Fig. 97	Parâmetros de cozedura das pastas cerâmicas.....	336
Fig. 98	Difractogramas evidenciando as fases de alta temperatura observadas nas pastas cerâmicas.....	340
Fig. 99	Curvas termo-dilatométricas evidenciadas nas pastas cerâmicas....	342
Fig. 100	Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 900 ºC.....	345
Fig. 101	Provetes da pasta nº 2 cozidos a 900 ºC.....	347
Fig. 102	Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 1000ºC.....	348
Fig. 103	Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 1100 ºC.....	351
Fig. 104	Coeficiente de correlação entre a retracção total e a absorção de água das pastas cozidas a 1100ºC.....	353
Fig. 105	Propriedades cerâmicas das pastas, às três temperaturas seleccionadas.....	356

Índice de Quadros

Capítulo 1

Quadro I — Valor de vendas por produtos..... 11

Capítulo 2

Quadro II — Distribuição das diferentes Freguesias do Concelho de Santiago do Cacém, pelos três tipos de povoamento existentes..... 20

Quadro III — Freguesias do Concelho de Santiago do Cacém, áreas, densidade populacional, população residente e população agrícola..... 20

Quadro IV — Escolaridade referente ao Concelho de Santiago do Cacém, em 2001..... 22

Quadro V — Tipos de solo e áreas ocupadas no Concelho de Santiago do Cacém..... 36

Quadro VI — Valores de tensão de rotura e de desgaste de calcários oolíticos, calcários dolomíticos e gabro –dioritos..... 53

Quadro VII — Concessões mineiras existentes no Concelho de Santiago do Cacém em 1983..... 55

Capítulo 3

Quadro VIII — Catiões e aniões formadores dos minerais argilosos e respectivos raios iónicos..... 61

Quadro IX — Sistemática dos minerais argilosos..... 64

Capítulo 4

Quadro X — Valores da CTC e CTA e espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas..... 86

Capítulo 5

Quadro XI — Indústrias cerâmica e vidreira e matérias-primas consumidas nos diferentes sectores e subsectores..... 98

Quadro XII — Principais produtores de bentonite e respectivas produções referentes ao ano de 1999..... 131

Quadro XIII — Composição mineralógica das argilas para fabrico de tijolo furado ou alveolado..... 137

Quadro XIV — Análises químicas de algumas argilas comuns de Portugal.. 139

Quadro XV — Propriedades do dolomito para porcelana e faiança..... 146

Quadro XVI — Especificações químicas das areias para vidros incolores (norma B.S. 2975 – 1958)..... 156

Quadro XVII — Variações de volume referentes às diferentes transformações polimórficas da sílica..... 162

Capítulo 6

Quadro XVIII — Distribuição das amostras pelas diferentes litologias que ocorrem na região em estudo..... 178

Quadro XIX — Escala de Atterberg..... 180

Quadro XX — Escala de Wentworth..... 181

Quadro XXI — Limites de Atterberg de argilas de alguns centros produtores de argilas utilizadas na indústria cerâmica..... 189

Quadro XXII — Classificação dos materiais geológicos baseada no índice plasticidade..... 189

Quadro XXIII	Valores de SE correspondentes às espécies de minerais argilosos mais comuns nas argilas.....	197
Quadro XXIV	Máximos de difracção característicos dos principais minerais não argilosos, argilosos e outros Filossilicatos existentes nas amostras analisadas.....	210
Quadro XXV	Tabela de poderes reflectores usados na semi-quantificação dos difractogramas.....	215
Quadro XXVI	Fórmulas químicas racionais e pesos moleculares de espécies minerais mais frequentes em argilas.....	220
Quadro XXVII	Amostras e pastas submetidas aos ensaios tecnológicos.....	221
Capítulo 8		
Quadro XXVIII	Percentagens passadas acumuladas, relativamente aos diâmetros esféricos equivalentes considerados nas amostras analisadas.....	267
Quadro XXIX	Parâmetros granulométricos das amostras submetidas aos ensaios tecnológicos.....	270
Quadro XXX	Densidades.....	273
Quadro XXXI	Parâmetros estatísticos referentes às densidades das amostras.....	274
Quadro XXXII	Resultados estatísticos referentes à expansibilidade e teor de humidade.....	276
Quadro XXXIII	Expansibilidade e teores de humidade das amostras submetidas a ensaios tecnológicos.....	277
Quadro XXXIV	Quadro síntese da análise estatística dos parâmetros medidos no ensaio de determinação dos Limites de Consistência.....	280
Quadro XXXV	Limites de consistência das amostras usadas nos ensaios tecnológicos.....	283
Quadro XXXVI	Determinação da quantidade de matéria orgânica nas amostras sujeitas aos ensaios tecnológicos.....	286
Quadro XXXVII	AM adsorvido, superfície específica e nitidez da auréola formada.....	288
Quadro XXXVIII	Capacidade de troca catiónica das amostras que foram submetidas a ensaios tecnológicos.....	290
Quadro XXXIX	Parâmetros estatísticos referentes à CTC das litologias estudadas.....	290
Quadro XL	Composição química, obtida por FRX, dos geomateriais estudados e ensaiados.....	293
Quadro XLI	Composição mineral das amostras submetidas aos ensaios tecnológicos.....	295
Quadro XLII	Índices de plasticidade e teores de humidade de extrusão (base húmida).....	307
Quadro XLIII	Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem...	310
Quadro XLIV	Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 900ºC.....	320
Quadro XLV	Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 1000 ºC.....	322

Quadro XLVI	Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 1100 ºC.....	324
Quadro XLVII	Formulações das dez pastas preparadas com as matérias-primas seleccionadas.....	330
Quadro XLVIII	Composição mineralógica, em percentagem, das pastas cerâmicas.....	334
Quadro XLIX	Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem...	335
Quadro L	Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 900 ºC.....	344
Quadro LI	Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 1000 ºC.....	348
Quadro LII	Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 1100 ºC.....	350
Quadro LIII	Tipologia dos estabelecimentos industriais.....	368
Quadro LIV	CAE – Ver. 2.1.....	372
Quadro LV	Valores de referência de pastas cerâmicas para o fabrico de tijolo, abobadilha e telha.....	390

Capítulo 1

1.1. Introdução

No Alentejo, por se tratar duma região eminentemente agrícola e latifundiária, verifica-se um incipiente tecido industrial, razão que constitui uma das causas mais marcantes para a desertificação humana, mais visivelmente sentida nos últimos trinta anos. Na realidade, o crescimento e fluxo demográficos no Alentejo, ao contrário do que se verifica no resto do país, são comandados por variações de mortalidade e fertilidade, dependendo fundamentalmente de aspectos externos à região e de decisões governamentais. Exemplo disso é a comunidade de repatriados das ex-colónias instalada na zona de Santo André, muito por força do desenvolvimento do pólo industrial de Sines. Também noutras regiões alentejanas, se bem que de forma limitada e geograficamente restrita, se verificou um incremento das suas comunidades, graças ao desenvolvimento industrial, muitas das vezes ligado à exploração de recursos naturais. São exemplo disso o crescimento de vilas e aldeias circundantes à mina da Somincor, em Castro Verde, bem como as povoações existentes no Anticlinal de Estremoz e associadas à extracção de calcários cristalinos (mármores).

Numa região que só há poucos anos se viu contemplada com uma real melhoria das vias de comunicação, as populações concentraram-se ao longo de décadas em pequenos povoados adstritos a áreas limitadas que lhes permitissem o desenvolvimento de actividades económicas.

A Região Alentejo demonstra grandes assimetrias, no que diz respeito ao desenvolvimento económico das suas diferentes sub-regiões. Assim, têm especial relevo os Concelhos de Setúbal, Évora, Beja, Portalegre, Sines, Estremoz e Elvas, sendo sem dúvida os mais populosos. Têm também alguma expressão no Alentejo alguns Concelhos de menores dimensões, tais como Borba, Vila Viçosa, Vendas Novas, Cuba, Campo Maior, Marvão, Ponte de Sôr, Santiago do Cacém e Moura.

Em termos gerais, tem-se verificado ao longo de décadas um maior desenvolvimento industrial e consequentemente urbanístico, no Alentejo Central e Oriental, a que não é alheia a proximidade com Espanha e a própria qualidade do solo,

destinado às culturas de sequeiro. Em contraponto, o sul e as zonas mais ocidentais, são sem dúvida as menos desenvolvidas e de muito baixa densidade populacional, estando relacionada com este facto a própria qualidade do solo, que tem pouca aptidão para uso agrícola. No entanto, devido à proximidade da capital, e às suas densas florestas, a região litoral alentejana, sempre foi utilizada ao longo dos séculos, como fornecedora de lenha e carvão a Lisboa. Também, graças às suas extensas áreas de sobreiros, criaram-se alguns pólos corticeiros, nomeadamente, Grândola, Sines e Santiago do Cacém.

Estabelecendo uma comparação entre a Região Alentejo e as restantes regiões do país, no que diz respeito à estrutura sócio-profissional, os dados são escassos, e remontam a uma análise relativa ao período entre 1970 e 1985. Segundo o Plano Director Municipal, no Sector Primário, registou-se uma forte redução, da população activa que em 1970 correspondia a 60 %, e que em 1981 sofria um decréscimo de -21 %. A redução dos efectivos afectos à agricultura é generalizada a todo o país, tendo maiores repercussões no Alentejo e sofrendo sucessivas diminuições ao longo dos últimos anos, muito por força das políticas espartilhantes provenientes da União Europeia.

O Sector Secundário, apresenta uma evolução completamente diferente da do Sector Primário, abrangendo em 1970, cerca de 16 % da população activa do Alentejo, valor que era manifestamente inferior relativamente ao valor registado no país, e que se cifrava em 33 %. Esta evolução no Sector Secundário deveu-se a vários factores, nomeadamente ao incremento de médias e pequenas indústrias ligadas aos têxteis, vestuário, alimentação, madeira, cortiça, indústria química e construção civil, fenómeno particularmente sentido nas capitais de distrito. A descentralização da actividade industrial a partir da capital, veio trazer maior dinamismo a este sector e particularmente ao interior, da região, nomeadamente aos Distritos de Évora, Portalegre e Beja.

No litoral, o pólo industrial de Sines, cujo funcionamento teve início na década de 70, é aquele que mais desenvolvimento veio trazer à região e aos concelhos vizinhos, o que se fez sentir, muito particularmente, no Concelho de Santiago do Cacém.

Não obstante o desenvolvimento verificado no Sector Secundário, desde os anos 70 e particularmente depois do 25 de Abril de 1974, o Alentejo actualmente continua a ser a região de Portugal menos industrializada e menos apetecível ao investimento.

O Sector Terciário que em 1981 abarcava 36 % da população do Alentejo e que era ligeiramente inferior aos 41 % estimados para Portugal, veio a sofrer nas últimas décadas

um aumento significativo e mais expressivo nesta região, contribuindo assim para uma diminuição da taxa de desemprego. A actual expressão deste sector, deve-se ao desenvolvimento quase simultâneo dos centros urbanos, e dos serviços administrativos de apoio a empresas e instituições de carácter social, comércio, bancos, seguros, transportes e comunicações.

Santiago do Cacém, devido à diversidade litológica que ocorre no seu concelho, possui características ímpares para um desenvolvimento assinalável no que diz respeito ao aproveitamento de recursos naturais pétreos e, particularmente, das matérias-primas minerais não-metálicas.

Desde longa dada se realizam estudos, com vista a uma caracterização detalhada da região. Para isso, muito têm contribuído várias universidades portuguesas, o Gabinete da Área de Sines, o CEGGSA (Centro de Estudos de Geologia e Geotecnia de Santo André) que estando sedeado em Stº André, possui extenso trabalho na região e ainda o recentemente extinto Instituto Geológico e Mineiro.

Dos trabalhos mais antigos, conta-se a publicação de 1883-87, de Paul Choffat, sobre "Recherches sur les terrains secondaires au Sud du Sado".

Existem alguns trabalhos de referência, com especial destaque para: cartografia detalhada das folhas de Stº André e Santiago do Cacém, à escala 1:25000, executada pelos Serviços Geológicos de Portugal; estudo desenvolvido pela então Direcção Geral de Geologia e Minas, e coordenado pelos Drs. Giuseppe Manuppella e José Carlos Balacó Moreira, que realizaram uma extensa campanha de sondagens, abarcando 90 Km^2; e determinação das reservas de calcários e dolomitos, para possível aplicação nas indústrias cimenteira, química (soda cáustica, pesticidas e magnésio marinho) e metalúrgica (alto forno).

Recuando à pré-história, no período Neolítico há evidências de uma verdadeira indústria lítica lascada, suportada pelas formações correspondentes à Era Mesozóica, onde margas e arenitos Triásicos forneciam o sílex de cores castanho-amarelado, cinzento-esverdeado e branco, quartzo leitoso e quartzito de grão fino.

As primeiras referências à indústria cerâmica, na zona de Santiago do Cacém, datam do Neolítico, patentes em peças cerâmicas com decoração impressa, encontradas junto a povoados litorais (Silva, C. T.; Soares, J., 1981).

Na monografia, intitulada "Pré-História da Área de Sines: trabalhos arqueológicos de 1972 a 1977", é feita referência à existência de um "calhau rolado, achatado e de forma subtrapezoidal que terá sido utilizado como polidor, possivelmente em cerâmica". Ainda na mesma obra é feita referência a restos de edificações de forma oval, localizadas junto de Deixa-o-Resto e da Ribeira da Cascalheira, cujas paredes teriam sido revestidas por uma capa de 30 mm de barro cozido.

Efectivamente as evidências mostram uma tecnologia algo elaborada no revestimento de paredes, onde prevalecem dois tipos de materiais e de processos de fabrico: um tipo, caracterizado por uma pasta pouco compacta, contribuindo para isso a incorporação de abundantes quantidades de elementos não plásticos, predominando o quartzo, com dimensões que podem atingir os 5 mm, distribuídos de forma irregular; as superfícies mostram-se igualmente irregulares, apresentam cor avermelhada, revelando nas superfícies das fracturas tons escuros, cinzentos ou negros, o que leva a depreender que terá havido uma cozedura em ambiente redutor, seguida de um arrefecimento em ambiente oxidante. O outro tipo, apresenta uma pasta compacta que inclui abundantes elementos não plásticos, de dimensão inferior a 0,5 mm, com distribuição regular, raras partículas com dimensões superiores às referidas mas nunca ultrapassando 1 mm; na sua constituição aparecem ainda finas partículas de mica, apresentando superfícies lisas, acastanhadas e que ao contrário das anteriormente descritas, raramente ultrapassam os 7 mm de espessura; as superfícies de fractura apresentam ou cor uniforme idêntica à superfície, ou coloração escura cinzenta a negra (Silva, C. T.; Soares, J.).

Estes dois tipos de materiais e processo cerâmico também se verificaram na elaboração de peças de cerâmica utilitária e decorativa, sendo os vasos esféricos com decoração impressa, elaborados segundo o primeiro método, enquanto que as taças em calote ou esféricas, de pequeno tamanho e cuja decoração é caracterizada por sulcos horizontais, verticais, oblíquos e em ziguezague, formando composições complexas, são típicas do segundo método de fabrico.

Foram encontrados vestígios desta tecnologia na zona de Salema, localizada na Ribeira da Cascalheira, onde as peças apresentavam os bordos espessados e com inflexões, e ainda com decorações em forma de U, de cunha e de quadrado. A decoração plástica apresenta mamilos, cordões e pequenas asas (Silva, C. T.; Soares, J., 1981).

Para além dos recipientes, foram também encontrados outros utensílios fabricados em cerâmica, como por exemplo, os pesos de tear, placas paralelipipédicas, compridas, estreitas e furadas nas extremidades.

Objectos e artefactos cerâmicos, datados dos Séculos IV e II a.C., durante a Idade do Ferro, e provavelmente com influências gregas, foram encontrados nas Ruínas Romanas de Miróbriga.

Foi ainda encontrada cerâmica, datada do período que vai desde o Século II a. C. ao Século I d.C., denominada Campaniense, tendo sido as peças pintadas a negro, com modelos variados. Supõe-se que seja cerâmica importada, daí aparecer quase exclusivamente em regiões perto do mar.

A cerâmica mais importante encontrada em Miróbriga, é todavia de origem romana, constituída por pasta fina, encarnada, com brilho de verniz e decoradas com motivos humanos, vegetalistas, animalistas, geométricos, impressos na massa fresca por uma espécie de carimbo: "Sigillum". Esta qualidade de loiça, a "terra sigillatta", é de maior interesse para a reconstituição da história de um local, visto parte dela possuir o nome do fabricante, "marca de oleiro", indicando eventualmente a existência de uma oficina (Almeida, 1964). No entanto, alguns historiadores estão em crer que a maior parte da cerâmica romana encontrada nestas ruínas, tenha sido fabricada por oleiros da Gália, de Itália e das províncias Hispânicas.

Segundo Almeida (1964), foram ainda achadas outras peças de barro grosseiro, telhas de rebordo, tijolos, fundos e asas de ânforas, pesos de tear, não sendo referido no entanto a sua origem.

No estudo efectuado por Silva e Mendonça (1981), sobre a composição mineral e condições de cozedura das cerâmicas de Miróbriga, através da análise semiquantitativa por difracção de raios X (DRX), constata-se uma presença marcante de matérias-primas não plásticas, tais como quartzo e plagioclases, havendo quantidades assinaláveis de micas que podem ser sericite, moscovite e ilite.

Estabelecendo uma comparação com a investigação por DRX realizada nas amostras colhidas durante os trabalhos de campo, no âmbito da presente tese, e que mais adiante serão devidamente explanadas, verifica-se que os materiais argilosos ou de carácter argiloso, possuem igualmente percentagens consideráveis de quartzo e de mica/ilite. No

entanto, é comum a todas elas a ausência de plagioclase, ou quando esta está presente, encontra-se de modo vestigial.

As únicas amostras que apresentam um contributo significativo de plagioclase no cortejo mineralógico, são aquelas que dizem respeito à Formação de Mira, constituída por grauvaques e xistos.

Perante tais factos, duas hipóteses se nos afiguram possíveis: ou as pastas cerâmicas eram misturas de matérias-primas como por exemplo argila e xisto moído; ou então a maioria dos artefactos cerâmicos encontrados poderão ter sido importados.

No entanto, e atendendo aos registos históricos tudo parece indicar que esta região não estaria muito dependente economicamente de uma indústria cerâmica, a qual nunca terá constituído uma verdadeira tradição em Santiago do Cacém, que estaria seguramente mais vocacionada para as actividades agro-pecuária e florestal.

Apesar de Santiago do Cacém, não ter sido um pólo cerâmico de grande expressão, ao contrário de alguns outros centros alentejanos, como por exemplo, Redondo e São Pedro do Corval (perto de Monsaraz), tempos houve, em que ocorreu alguma actividade ceramista, mais particularmente ligada à olaria. Actualmente, somente um punhado de artesãos se dedicam à azulejaria, olaria e pintura de porcelana, estando esta actividade concentrada, fundamentalmente, em Vila Nova de Santo André, onde existe o maior número de oficinas, e onde se vão promovendo algumas acções de formação; existem ainda alguns profissionais do ramo em Cercal do Alentejo e em Ermidas-Sado. São ceramistas que vão reproduzindo motivos tradicionais do Alentejo, as suas gentes, o quotidiano, as igrejas, os montes, os moinhos e a paisagem alentejana, embelezando assim as suas peças de louça utilitária, azulejaria e olaria artística. Nesta região, nota-se certa preocupação quanto à preservação das técnicas tradicionais de trabalhar o barro, havendo mesmo alguns profissionais que procuram e tentam aplicar técnicas antigas, como as que foram empregues no Século XVII.

Apesar da actividade cerâmica que ainda vai resistindo, poder-se-á pensar que ela existe por haver reservas de argila que possam alimentar esta indústria. Na realidade, os depósitos desta matéria-prima mineral na região e que alimentaram fundamentalmente esta indústria, já há muito se encontram esgotados, levando os artistas locais a comprarem a pasta cerâmica já preparada em regiões tão distantes como é o caso de Mafra, havendo ainda quem a importe de Espanha.

A cerâmica é uma arte na qual se regista a identidade e a cultura de um povo, por exemplo, a azulejaria portuguesa tem cerca de 500 anos e para se conhecer as origens da cerâmica portuguesa, é necessário recuar nove séculos à olaria árabe e à cerâmica romana.

Quanto à cerâmica estrutural, a actividade está reduzida a uma única fábrica, Silvino Mateus Moço, localizada em Outeiro do Lobo, cujo depósito de matéria-prima se situa a poucos quilómetros de distância, na povoação do Arealão. Por outro lado, está encerrada há já algumas décadas, a fábrica de tijolo, Cerâmica do Sul do Sado, localizada na aldeia de Cova do Gato, por ter sido absorvida pela expansão da referida aldeia. De referir ainda, a fábrica Cativa, situada no Monte da Cativa, Santiago do Cacém, que se dedica ao fabrico de azulejos.

A evolução histórica do sector da indústria cerâmica em Portugal, nas últimas décadas do Século XX, está fortemente ligada a um acontecimento marcante no desenvolvimento do país e que diz respeito à entrada de Portugal na CEE, em 1986.

Apesar de alguma dificuldade na interpretação de dados estatísticos ao longo dos últimos trinta anos, graças a alterações nas classificações referentes aos subsectores desta indústria, efectuadas pelo Instituto Nacional de Estatística (INE) e à adaptação à formulação europeia, pode-se perceber pela leitura do gráfico constante na Figura 1, o aumento substancial do número de estabelecimentos ligados à indústria cerâmica concretizado em finais da década de 80, depreendendo-se, assim, que este sector passou a ter uma importância crescente na economia nacional.

O final da década de 70 é marcado por uma certa estabilização social e económica, após o período revolucionário do 25 de Abril, e pelo início do processo de adesão à Comunidade Económica Europeia (CEE). No que diz respeito à indústria cerâmica no geral, existiam no país, naquela altura, cerca de 424 empresas, ocupando 27 mil trabalhadores, com um valor bruto de produção de quase 11 milhões de contos (Silva, 2004). A partir daí e até à entrada de Portugal na CEE, nota-se um ligeiro decréscimo, quer no número de estabelecimentos, quer no número e trabalhadores, tal sendo mais evidente no subsector do barro vermelho (BV), do que no subsector do barro branco (BB). O número total de empresas, nesta altura rondava as 411, com cerca de 25 mil trabalhadores, responsáveis por um valor bruto de produção de quase 40 milhões de contos.

Em 1997, registavam-se 1621 empresas, ocupando 36 mil trabalhadores, totalizando um volume de negócios de cerca de 220 milhões de contos.

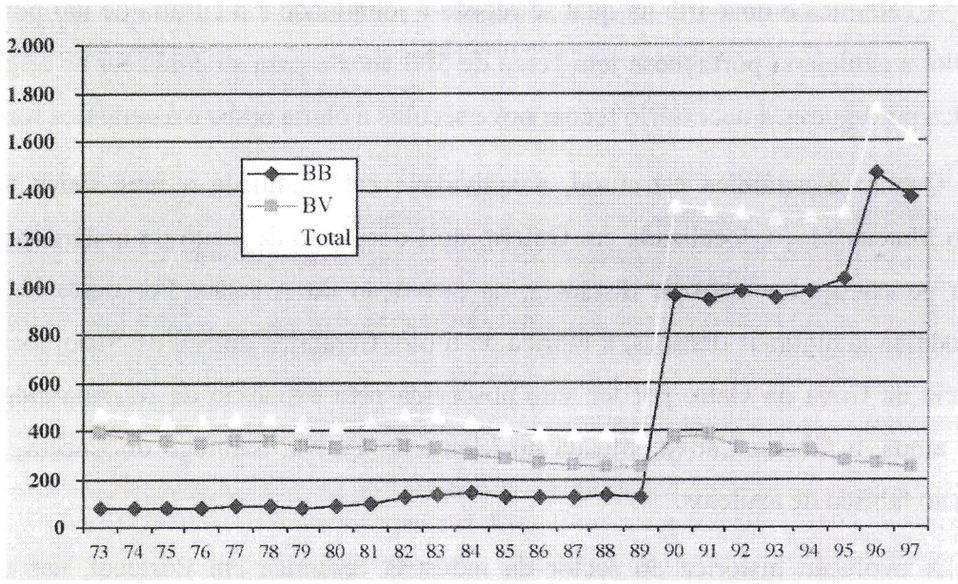


Fig. 1 - Variação de número de unidades fabris de cerâmica em Portugal, entre 1973 e 1997
Fonte: Silva, 2004

Ainda segundo Silva (2004), no que diz respeito ao comércio externo, em 1979, registava-se um valor de importações que não chegava aos 180 mil contos, enquanto que as exportações rondavam o valor de 1,1 milhão de contos, correspondente a 11,1 % da produção do sector no país. Após a adesão à CEE, e com a abertura das fronteiras, as importações quase que duplicaram de 1985 para 1986, tendo triplicado entre 1986 e 1989, quando chegaram a um valor recorde de 15 milhões de contos. Também as exportações triplicaram entre 1985 e 1989, passando a taxa de cobertura de 2700 % em 1985 para 240% em 1989.

Na última década do Século, verifica-se em 1990, uma exportação correspondente a 39 % da produção do sector cerâmico, e no intervalo entre aquele ano e 1998, as exportações duplicaram, apesar da ocorrência de pequenas oscilações, verificadas em 1992, com a crise económica internacional e ligeira desaceleração no ano de 1996.

Relativamente às importações, estas quintuplicaram desde a entrada do país na CEE. No primeiro quinquénio da última década, notou-se uma estabilização nos 20 milhões de contos, registando-se em 1995 um aumento para 25 milhões de contos. No cômputo geral, as importações duplicaram nestes dez últimos anos.

É de referir que nos dois últimos anos (96 e 97), relativamente aos quais há dados disponíveis sobre a estrutura empresarial ligada ao sector cerâmico, ela encontrava-se assim distribuída:

80 % das empresas estavam registadas no CAE (Código de Actividade Económica) 262 - fabricação de produtos cerâmicos refractários e não refractários, exceptuando os destinados à construção;

5 % das empresas estavam registadas no CAE 263 – fabricação de azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas de cerâmica;

15 % das empresas estavam registadas no CAE 264 – fabricação de tijolos, telhas e outros produtos de barro de construção.

Relativamente ao valor bruto de produção, é o subsector correspondente ao CAE 262, que mais contribuiu, com cerca de 55 %, quer em 1996, quer em 1997. Nestes dois anos verificou-se uma inversão, dos valores entre os subsectores pertencentes ao CAE 263 e ao CAE 264. Efectivamente o CAE 263, em 1996, apresentava um valor bruto de produção de 25 %, valor que diminuiu no ano seguinte para 20 %, acontecendo exactamente o inverso para o CAE 264 (Figura 2).

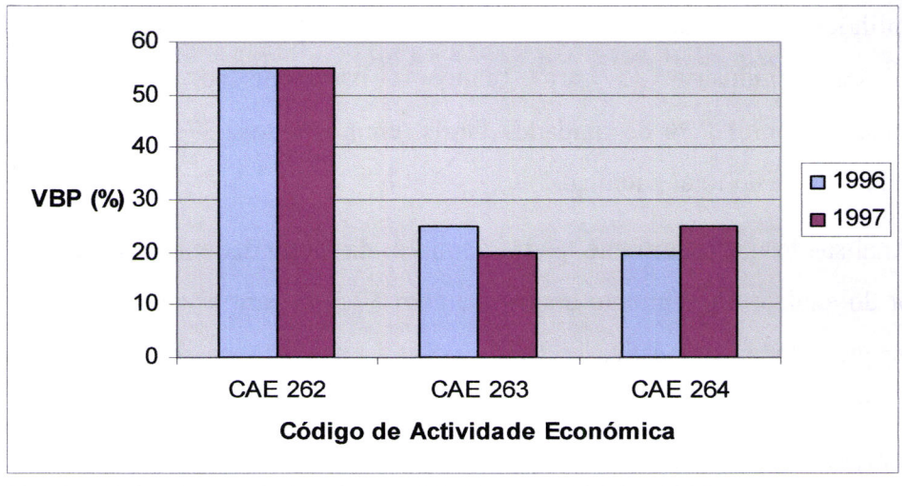


Fig. 2 - Valor Bruto de Produção (VBP) entre 1996 e 1997

Fazendo uma análise por subsectores, no que diz respeito à Cerâmica do "Barro Branco", que inclui a produção de azulejos, pavimentos, louça sanitária, louça decorativa, louça doméstica e porcelana técnica, os dados estatísticos mais antigos remontam ao

longínquo ano de 1967. Neste ano, registaram-se 39 unidades destinadas ao fabrico de olaria, porcelana, faiança e grés fino, possuindo fornos de capacidade superior a 25 m^3, empregando cerca de 7700 trabalhadores, e com uma produção de meio milhão de contos.

O ano de 1968 foi marcado pela substituição no Governo do Dr. António Salazar pelo Dr. Marcelo Caetano, levando tal ao abrandamento da "lei de condicionamento industrial". Este aspecto juntamente com a participação de Portugal na EFTA, contribuíram para uma subida do número de unidades fabris para 45, das quais 15 delas situadas no Distrito de Aveiro, 12 em Leiria, 7 em Coimbra e 6 no Porto (Silva, 2004). Seguiram-se anos de reduzido progresso, verificando-se somente a partir de 1981, um incremento assinalável na capacidade produtiva, estando registadas naquele ano 95 empresas que empregavam 13 mil trabalhadores, sendo o valor dos produtos estimado em 10 milhões de contos, aproximadamente. Nesta altura, analisando o posicionamento deste subsector que inclui a fabricação de porcelana, faiança, grés e olaria, em conjunto com toda a indústria transformadora, constata-se que as suas unidades fabris de cerâmica de pasta branca correspondiam a 0,7 % do número de unidades da indústria transformadora, absorvendo 1,85 % da mão-de-obra e com um volume de produção na ordem de 0,9 %.

No final da década de 80, o subsector da cerâmica branca já contava com 126 empresas, empregava cerca de 14600 trabalhadores, sendo o valor de produção estimado em 46 milhões de contos. Ao nível da indústria transformadora em geral, este decénio termina com a indústria do barro branco a participar no conjunto da indústria transformadora com 1,1 % de unidades fabris, empregando 2,37 % dos trabalhadores e produzindo 1,06 % do total nacional.

Analisando parcelarmente cada domínio da actividade cerâmica, em 1982, o subsector do azulejo e pavimento contribuía com 57,5 % para o valor bruto da produção, enquanto que a louça doméstica se ficava pelos 21 %, a louça sanitária se ficava pelos 12,3% e a louça decorativa se ficava pelos 9,2 %. A partir desta data, o país vive uma crise na construção civil, a qual fez inverter a posição dos subsectores referidos, com decréscimo para a produção de cerâmica ligada àquela actividade económica e incremento na produção da louça doméstica e utilitária, destinada especialmente à exportação.

Comparativamente com a Europa e em particular com a vizinha Espanha, um relatório da DGI, referente ao ano de 1986, refere que a produtividade do sector cerâmico em Portugal, é significativamente inferior às médias europeias, apontando como causas

principais: 1) equipamento obsoleto e ausência de tecnologias modernas, particularmente nas indústrias do azulejo e da louça decorativa; 2) deficientes métodos de exploração dos recursos naturais, bem como da sua preparação; 3) baixos índices de produtividade; 4) dimensionamento não adequado das empresas; 5) gestão ineficaz; 6) mão-de-obra pouco especializada; 7) custos energéticos muito altos.

Em 1990, contando com as empresas ligadas ao subsector de fabricação de porcelana, faiança, grés e olaria, no seu conjunto somavam 956 unidades fabris, empregando 25575 trabalhadores, e produzindo 80 milhões de contos. Em relação à indústria transformadora nacional, este subsector contribuía com 1,46 % das empresas, sendo responsável por 2,51 % da mão-de-obra e 1,06 % do volume de negócios.

Com todos os condicionalismos impostos pelas alterações estruturais no quadro estatístico, verifica-se uma estabilização do número de empresas até 1995, registando-se neste ano um salto de 5,4 % em relação a 1994 e, um acréscimo de 42,8 % em 1996, relativamente ao ano transacto. Em 1997, este crescimento é interrompido, havendo um retrocesso de quase 7 %, no número de estabelecimentos fabris, reflectido na diminuição de 89 pertencentes ao CAE.262 e de 12 pertencentes ao CAE.264.

Em termos do valor referente ao volume bruto de produção, registou-se um aumento gradual de 124,5 %, entre 1990 e 1997.

Ao analisar o gráfico da Figura 3, constata-se uma subida gradual na produtividade da cerâmica do barro branco entre 1982 e 1997, com excepção do período entre 89 e 91, para logo de seguida haver uma quebra abrupta, repondo a evolução com um carácter constante. Esta quebra está relacionada com os actos eleitorais que então ocorreram e à sequência de fortes aumentos salariais que antecedem um período de crise relacionado com a Guerra do Golfo e a queda do Muro de Berlim. Mais uma vez, o tratamento estatístico tem forte influência na leitura dos dados, visto ter ocorrido a integração no subsector, em 1990, das empresas possuidoras de fornos de capacidade de cozedura inferior ou igual a $25m^3$.

Fazendo uma análise por materiais cerâmicos fabricados, e observando-se o Quadro I, constata-se que houve alterações no escalonamento dos produtos mais vendidos, entre 1980 e 1991, relativamente ao volume de vendas.

Quadro I - Valor de vendas por produtos

Produtos	1980	1991
Azulejos a uma cor	2,7 Mcts	9 Mcts
Louça de mesa de porcelana e grés	1 Mcts	8,1Mcts
Louça sanitária de porcelana e grés	783000 cts	8,5Mcts
Louça de mesa de faiança	778000 cts	15,6Mcts
Ladrilhos de porcelana e grés	605000 cts	9 Mcts

cts – contos

De facto, em 1980 os azulejos de uma só cor ocupavam o primeiro lugar no que diz respeito ao volume de vendas, tendo perdido esse lugar em 1991 para a louça de mesa de faiança. A louça de mesa de porcelana e grés, neste último ano passou a ser a menos vendida.

A comparação para anos posteriores, torna-se mais difícil devido à introdução de nova nomenclatura, em 1992. Neste ano, a produção de sanitários em porcelana, ladrilhos e placas de faiança vidrados e outros ladrilhos, valeu cerca de 10 milhões de contos, seguiu-se a produção de louça utilitária em faiança valendo 8 milhões de contos, a louça de mesa em porcelana decorada valendo 7 milhões de contos e a louça doméstica em faiança de uma só cor, estatuetas de porcelana decoradas, estatuetas de faiança decoradas, ladrilhos de grés variados e de cerâmica não vidrados com uma produção de valor ligeiramente superior a 2 milhões de contos.

Em 1996 a produção de sanitários em porcelana atingiram o valor de 17 milhões de contos, os ladrilhos de faiança vidrados - 16 milhões de contos, a louça de mesa em porcelana decorada - 11,8 milhões de contos, os ladrilhos e placas cerâmicas vidradas - 10,9 milhões de contos, a louça doméstica de faiança decorada - 10,5 milhões de contos, os ladrilhos de grés vidrados - 9,2 milhões de contos e, por fim, a louça de faiança para uso doméstico a uma cor e ladrilhos e placas de grés não vidrados - 5 milhões de contos.

Relativamente ao subsector do barro vermelho, verificou-se durante a década de 80 uma diminuição no número de empresas e de trabalhadores, mas também um aumento nos valores de produção e dos investimentos a preços correntes de então. Esta tendência reflecte-se em todo o final do Século passado, tendo em vinte anos, Portugal visto desaparecer cerca de 30 % de empresas deste subsector, e uma redução para metade dos trabalhadores, apesar de um aumento significativo em vinte e uma vezes do volume de produção, a preços correntes. Tal facto, só encontra justificação num considerável melhoramento das técnicas de produção e na automatização dos processos.

Comparativamente com o subsector do barro branco, as oscilações económicas e estruturais na indústria da cerâmica do barro vermelho são menos marcantes, visto naquele subsector os níveis de automatização, serem muito mais variados, atendendo ao facto de agrupar empresas com diferentes níveis de desenvolvimento tecnológico. Exemplo disso, são as empresas vocacionadas para o fabrico de pavimentos, revestimentos e sanitários, que utilizam processos muito mais automatizados do que as empresas vocacionadas para o fabrico de cerâmica decorativa e utilitária.

Relativamente ao desenvolvimento deste subsector, nas últimas duas décadas do século passado, entre os anos de 1979 e 1997, o valor bruto de produção (VBP), a preços de 79, não registou grandes oscilações, variando entre 5 milhões de contos no primeiro ano e 8 milhões de contos no ano final. Ao longo destes anos, verificou-se um investimento da ordem do 1 milhão de contos por ano com algumas oscilações, que poderão estar relacionadas com os fluxos de apoios comunitários que eram concedidos ao subsector. Este aspecto, não é de todo alheio ao aumento de produtividade verificada na indústria da cerâmica estrutural, associada ao encerramento das unidades menos produtivas, tornando-a mais moderna e competitiva que a indústria do barro branco. Na realidade, ao longo dos anos a que se referem os dados, nota-se uma inversão de posições, relativamente à produtividade destes dois subsectores, sendo marcante o ano de 1991, onde se registou a mudança de liderança no sector cerâmico (Figura 3).

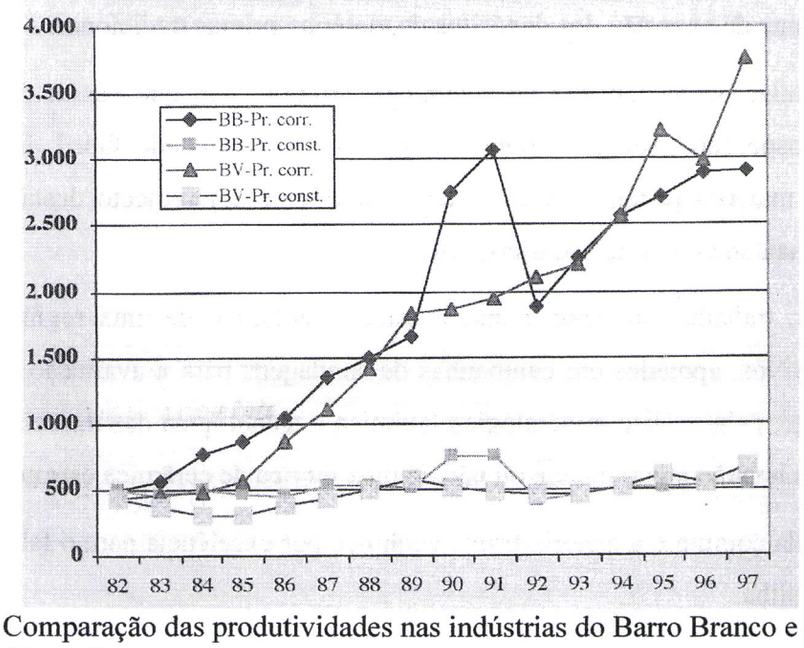


Fig. 3 - Comparação das produtividades nas indústrias do Barro Branco e do Barro Vermelho
Fonte: Silva, 2004

O subsector do barro vermelho, fortemente modernizado nos últimos anos, reflecte-se no número de trabalhadores, registando-se na década de 80 entre 40 e 45 trabalhadores por empresa, valor que baixou em 1997 para 29.

Relativamente aos produtos cerâmicos estruturais, é o fabrico de tijolo, aquele que possui valores mais altos de produção, que se elevaram em 1997 acima dos 12,5 milhões de contos. Segue-se o fabrico de telhas, com aproximadamente 10 milhões de contos e, o fabrico de tijoleiras e abobadilhas com 4,2 milhões de contos.

Sendo a indústria da cerâmica estrutural fundamental à construção civil, ela é uma actividade altamente sensível, visto estar dependente do sector da construção, um dos barómetros da actividade económica de um país. Com a conjuntura económica actual a atravessar anos consecutivos de grande retracção, a indústria do barro vermelho tem-se vindo a ressentir e a atravessar um período de alguma dificuldade. A contribuir para este cenário pouco atractivo, está por vezes a escassez de depósitos de matéria-prima cerâmica e até a heterogeneidade verificada nos actualmente existentes, facto que se reflecte muitas vezes na qualidade dos materiais produzidos pelas fábricas. Daí que é absolutamente necessário, desenvolver projectos de investigação, que levem à descoberta de novos depósitos de argila e de outras matérias-primas cerâmicas, para assim poderem alimentar uma indústria fulcral para o bom desenvolvimento do país. A descoberta de novas matérias-primas cerâmicas, será o futuro da indústria cerâmica, colmatando-se assim a lacuna resultante da exaustão dos depósitos de matérias-primas tradicionais.

A localização de fábricas de cerâmica estrutural, tem que passar por um estudo prévio de prospecção geológica, pois a criação de uma unidade fabril distanciada dos depósitos de matérias-primas, inviabilizará seguramente um projecto desta índole, pelos custos adicionais inerentes ao seu transporte.

Assim, trabalhos de base, como o estudo geológico de uma região, procurando locais alternativos, apoiados em campanhas de sondagens para a avaliação de reservas e, posteriormente, pela análise mineralógica, química e tecnológica das matérias-primas, são processos que levarão à viabilidade ou não de uma fábrica de cerâmica estrutural.

A argila comum é a matéria-prima cerâmica por excelência para o fabrico de tijolo, telha e abobadilha.

Em Portugal continental há inúmeros depósitos de argila de diferentes origens geológicas e propriedades, concentrando-se as principais jazidas na Orla Meso-Cenozóica,

a norte do Tejo até Aveiro, algumas no Minho e Trás-os-Montes, na Beira Interior, os depósitos de Marofa, Arganil e Castelo Branco. Os depósitos de argila comum vão rareando para sul, ocorrendo em locais do Distrito de Portalegre, na Península de Setúbal e do Concelho de Alcácer do Sal. No Algarve, há boas reservas de argila comum que poderão alimentar uma indústria que ainda não está suficientemente desenvolvida na região.

Na Concelho de Santiago do Cacém não se conhecem grandes depósitos de argila comum, todavia havendo o registo de jazidas junto à freguesia de Abela.

Se Santiago do Cacém não possui grandes depósitos desta matéria-prima cerâmica, já não se pode dizer o mesmo relativamente em termos de reservas de calcário e dolomia, as quais estão estimadas em 650 milhões de toneladas (Balacó Moreira, 1990). Também em termos de areia comum a região de Santiago é bastante rica, havendo depósitos de importância considerável em terrenos do Quaternário ao longo da Costa Alentejana.

Na Figura 4, está representada a região sul de Portugal, sendo visível a mancha correspondente às areias do Quaternário, que ocorrem na zona de Santiago do Cacém, figurando ainda uma pequena "janela" referente a calcários e dolomias, junto àquela cidade.

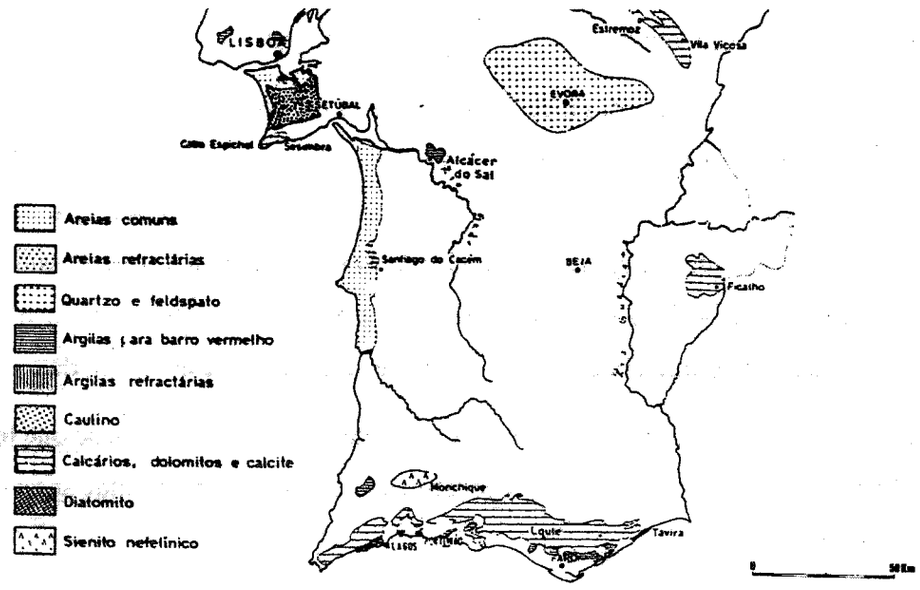


Fig. 4 - Região Sul Portuguesa e distribuição de matérias-primas cerâmicas (modificado de Balacó Moreira, 1990)

1.2. Santiago do Cacém e sua Origem

As origens de Santiago do Cacém remontam à pré-história, a qual está registada em achados encontrados no Castelo Velho, também conhecido por Castelo de S. Brás.

Foi com os Celtas que se inaugurou o referido castelo, na altura denominado *oppidum* que, mais tarde, no Séc. II a.C., evoluiria durante a Época Romana, com a qual surgiria o imponente aglomerado urbano de Miróbriga, que se tornou num importante centro económico, social, religioso, cultural e desportivo.

Segundo Almeida (1964), na sua obra intitulada "Ruínas de Miróbriga dos Célticos (Santiago do Cacém)", é referida a controvérsia existente no que diz respeito à origem de tão importante povoado, alvitando que Miróbriga terá sido fundada por Fenícios ou Gregos e baptizada de Mirones, que significa fundidores de ferro, adicionando-lhe "briga" que significava fortaleza.

Uma coisa parece certa, é o facto desta cidade, ter representado nesse tempo um centro urbano e comercial de grande importância. Ainda hoje há vestígios de um fórum com um templo consagrado ao culto imperial e outro possivelmente a Vénus, zona comercial (*tabernae*), termas constituídas pela zona de banhos frios (*frigidarium*), e pela zona de banhos quentes (*tepidarium* e *caldarium*). Do património destas ruínas consta ainda a zona habitacional e um hipódromo, único em Portugal.

Todas estas edificações foram destruídas com as sucessivas invasões desencadeadas por Bárbaros, Vândalos (no séc. V), Visigodos e por fim pela invasão Árabe-Moura, no Séc. VIII, e que durou quatro séculos. Foi durante o período islâmico que se daria a construção sobre o primitivo *oppidum* romanizado, do castelo actual, que possui a forma de um rectângulo, com 482 m de comprimento por 82,5 m de largura, com orientação Norte - Sul, apresentando inicialmente dez torres, das quais nove resistem ainda.

A origem da palavra Cacém terá, eventualmente, a ver com um caíque que teria tido grande influência no desenvolvimento, ou construção do castelo e cujo nome seria Caci, ou Kassi ou ainda Kassem.

Foi em 1157 que se dá a reconquista por parte dos cristãos, da Ordem dos Templários, sendo de novo tomada pelos Árabes em 1185. No entanto, a vila só esteve sob domínio Muçulmano durante um ano, pois findo este período, foi resgatada pelos

cavaleiros da Ordem de Sant`Iago da Espada, reconstruindo-se a fortificação e a povoação, à qual estão associados os freires, que a receberiam como doação, das mãos de D. Sancho I.

No entanto, esta vila viria a mudar de mãos em 1191, por conquista dos Mouros, sendo reconquistada definitivamente em 1217, pelo bispo de Lisboa, D. Soeiro, com a ajuda de templários e espatários, voltando de novo para o domínio dos seus freires guerreiros.

A importância do povoado manteve-se no Séc. XIII, agora um Burgo Medieval de Sant`Iago de Kassem, com responsáveis políticos e administrativos de 1ª categoria, pretores, alvazis, juízes, alcaides e almoxarifes (*in* Litoral Alentejano, 2005).

O Rei D. Dinis decidiu doar a vila a uma princesa grega, Vetácia Lascaris, encarregue da educação de sua filha, D. Constância. Só após a morte da princesa, é que a vila regressa ao domínio da Ordem, em 1336, situação que se prolongou até 1594.

É então, no reinado de Filipe II, que a Vila de São Tiago do Cacém é doada aos Duques de Aveiro até 1759, data em que se dá o regicídio, passando a vila, com os bens do Duque executado, para o domínio da coroa. Em 1832, com a vitória do regime liberal, passou a pertencer ao Estado.

Capítulo 2

2.1. Enquadramento

2.1.1. Caracterização Sócio-económica

O Concelho de Santiago do Cacém, com uma área de 1060,64 Km^2, pertence ao Distrito de Setúbal e, juntamente com os Concelhos de Alcácer do Sal, Grândola e Sines, forma uma subunidade da Região Alentejo, pelas suas características e proximidade geográfica. Apesar deste agrupamento de concelhos ocupar cerca de 70 % do Distrito de Setúbal, verifica-se nele uma baixa densidade populacional, rondando os 20,5 habitantes / Km^2, cifrando-se em 11 % do total da população deste distrito.

A baixa densidade populacional é uma característica generalizada de toda Região Alentejo que apesar de ocupar 1/3 de Portugal continental, possui 1/10 da população, desde as duas últimas centenas de anos.

Em termos de dinâmica demográfica e segundo estatísticas do INE, o Concelho de Santiago do Cacém sofreu uma desertificação humana a partir da década de 50 até meados da década de 70. A partir desta altura, regista-se um aumento considerável da população até à década de 90, suportada pelo desenvolvimento do pólo industrial de Sines, graças ao arranque da Refinaria de Petroquímica e pela fixação de pessoas provenientes das ex-colónias.

As estatísticas disponíveis, relativamente à população, só possibilitam a análise até 2001, verificando-se um decréscimo de 1,2 % em relação a 1991. A população existente no Concelho de Santiago do Cacém, em 2001, era de 31105, distribuída pelas Freguesias de Abela, Alvalade, Cercal, Ermidas-Sado, São Bartolomeu da Serra, São Domingos / Vale de Água, São Francisco da Serra, Santa Cruz, Santiago e Santo André.

O povoamento existente no Concelho de Santiago do Cacém tem características diferenciadas, existindo fundamentalmente três tipologias:

a) Centros urbanos concentrados, alguns de grande densidade populacional, circundados por zonas mais ou menos desérticas.

b) Áreas onde se verificam povoamentos intermédios com alguma concentração e dispersão simultânea.

c) Áreas de povoamento disperso.

No Quadro II, faz-se uma distribuição das diferentes zonas do Concelho de Santiago do Cacém, pelos três tipos de povoamento existentes.

Quadro II - Distribuição das diferentes Freguesias do Concelho de Santiago do Cacém, pelos três tipos de povoamento existentes

Povoamento	**Freguesias**
a)	Ermidas-Sado, Alvalade, Sul da freguesia de Abela e Norte e Nordeste da freguesia de S. Domingos, Santiago do Cacém e Stº André.
b)	- Zona de Santiago do Cacém, ao longo da estrada EN121 – Bartolomeu, Abela, Outeiro do Lobo, Cova do Gato até Arealão. - Norte das freguesias de Stª André e S. Francisco. - Centro e Sul da freguesia de S. Domingos. - Freguesia do Cercal.
c)	- Sul da freguesia de S. Francisco e Norte de S. Bartolomeu e Abela. - Área central da freguesia de Stº André e ocidental de Stª Cruz. - Sul de Santiago do Cacém e Ocidental de S. Domingos

No Quadro III é feita referência à densidade populacional, à população residente e à área de cada freguesia, bem como à população agrícola, visto tratar-se de um Concelho eminentemente agrícola e onde o Sector Primário continua a ter uma importância crucial para o desenvolvimento da região.

Quadro III - Freguesias do Concelho de Santiago do Cacém, áreas, densidade populacional, população residente e população agrícola

Freguesias	**Área (Km^2)**	**Densidade Populacional (hab/Km^2)**	**População Residente (Indivíduos)**	**População Agrícola* (Indivíduos)**
S. Francisco da Serra	51,4	17,3	890	324 (36%)
Vale de Água	75,6	10	756	247 (33%)
São Domingos	129,8	7,9	1024	282 (28%)
Santo André	75	142,6	10696	598 (6%)
S. Bartolomeu da Serra	62,3	7,3	455	188 (41%)
Abela	137,8	8	1107	335 (30%)
Santa Cruz	26,2	19,1	500	315 (63%)
Santiago do Cacém	119,5	60,8	7274	799 (11%)
Alvalade	161,8	14,3	2315	421 (18%)
Cercal	137,4	28,2	3882	702 (18%)
Ermidas-Sado	82,3	26,8	2206	176 (8%)

* Dados de 1999

Da análise do quadro anterior, verifica-se que Santo André é a freguesia menos vocacionada para a actividade agrícola, reflexo da sua população estar fundamentalmente adstrita ao parque industrial de Sines. Por outro lado a freguesia com a população mais dedicada ao Sector Primário, é Santa Cruz, com 63 %, apesar de ser também a menor em termos de área das onze freguesias pertencentes ao Concelho de Santiago do Cacém.

Quanto à distribuição por sexos, verifica-se um equilíbrio, com 49,5 % de homens e 50,5 % de mulheres. A distribuição por grupos etários revela 12,8 % entre 0 e 14 anos, 14,4 % entre 15 e 24 anos, 52,7 % entre 25 e 64 anos e 20,2 % para idades superiores a 65 anos.

O Alentejo é a região de Portugal que apresenta o maior índice de envelhecimento, com a relação de 137 idosos com idades superiores a 65 anos, por cada 100 jovens de idades compreendidas entre 2 e 15 anos.

Em relação à escolaridade, os dados referentes ao ano de 2001, estão indicados no Quadro IV.

Quadro IV - Escolaridade referente ao Concelho de Santiago do Cacém, em 2001

	Total	Sem nível de ensino	Ensino pré-escolar (a frequentar)	Ensino Básico								
				1º Ciclo			2º Ciclo			3º Ciclo		
				Completo	Incompleto	A frequentar	Completo	Incompleto	A frequentar	Completo	Incompleto	A frequentar
Santiago Cacém	31105	18,3%	1,1%	22,9%	5,5%	3,9%	6,2%	1,9%	2,2%	5,3%	2,9%	3,5%

	Ensino Secundário			Ensino Médio		Ensino Superior		
	Completo	Incompleto	A frequentar	Completo	A frequentar	Completo	Incompleto	A frequentar
Santiago Cacém	7,2%	5,4%	4,7%	0,5%	0,09%	4,1%	0,8%	3,4%

Censos 2001

É de referir o facto do Concelho de Santiago do Cacém apresentar uma percentagem bastante elevada de pessoas sem terem alcançado qualquer nível de ensino, característica essa generalizada a toda a região alentejana, sendo mais marcante nos Concelhos menores e mais rurais, onde essa percentagem se eleva, frequentemente, para valores superiores aos vinte pontos percentuais.

Relativamente ao ensino básico completo, o Concelho apresenta um valor na ordem dos 34 %, o que está dentro dos parâmetros Alentejanos.

No que concerne ao ensino secundário, 7 % da população do Concelho possui este grau de instrução que é generalizado a todos os aglomerados populacionais de maiores dimensões, ficando os Concelhos de menores dimensões pelos 4 e 5 %.

Finalmente, no que diz respeito ao ensino superior completo, o Concelho de Santiago do Cacém está dentro da média referente à região do Alentejo, ficando à sua frente Concelhos, tais como Évora (8 %), Beja (7 %), Portalegre (6 %) e Elvas (5 %).

Segundo os CENSOS 2001, no que diz respeito ao desemprego, para um universo de 14802 pessoas, contando com a população residente com 15 ou mais anos de idade, o Concelho de Santiago do Cacém, àquela data contava com uma taxa de 11 %, uma das mais altas do Alentejo.

Analisando o desemprego nesta região, segundo o nível de instrução, é de referir que é no ensino médio, onde se verifica a mais baixa taxa de desemprego, com 0,12 %, seguindo-se o grupo sem qualquer nível de ensino, com 5 %, ensino superior com 7 %, 2° ciclo com 15 %, 3° ciclo com 17 %, ensino secundário com 25 % e finalmente o 1° ciclo com 31 %.

Relativamente aos grupos etários, é no grupo entre os 20 e os 24 anos, que se verifica maior número de desempregados, estimado em cerca de 16 %. É de referir que esta taxa se mantém em valores próximos de 10 % em todas as faixas etárias até aos 59 anos.

No que diz respeito à estrutura económica e população activa, verificou-se um decréscimo considerável, no Sector Primário, acompanhando a tendência nacional, verificando-se um subaproveitamento desta região do Alentejo, atendendo às potencialidades agro-florestais que a caracterizam. Entre 1991 e 2001, notou-se ainda uma ligeira descida na população afecta ao Sector Secundário e uma subida na população afecta ao Sector Terciário, reflectindo o desenvolvimento de unidades do complexo portuário-industrial de Sines.

De facto, foi nos últimos 30 anos que Santiago do Cacém revelou uma assinalável turbulência ao nível da sua estrutura sócio-económica, tendo sido determinantes os anos entre 1970 e 1985. Assim, Santiago do Cacém passa de Concelho com uma forte expressão ao nível do Sector Primário, com cerca de 59 % da população afecta a este sector, no início da década de 70, para uma predominância do Sector Secundário em inícios de 80, com 38,5 %, para terminar em meados da mesma década com o domínio do Sector Terciário, com 51 % da sua população a ele afecta.

Os resultados do Census de 2001, indicam um Sector Primário a ocupar 11,5 % do panorama económico do Concelho de Santiago do Cacém, um Sector Secundário com 19,5% e um Sector Terciário com 69 %.

Apesar desta evolução, a agricultura, a pecuária e a exploração florestal, são as áreas que contribuem maioritariamente para o PIB desta região, com cerca de 60 %, empregando 25 % da população activa. Relativamente à pesca, refere-se um pequeno núcleo junto a Stº André e, a extracção mineira é actualmente inexpressiva, no que diz respeito quer à extracção e transformação de minérios metálicos, quer de minerais não metálicos.

Industrialmente, importa referir o pólo de Sines, que devido às indústrias químicas e à refinaria, faz com que em termos de produtividade o Concelho de Santiago do Cacém se aproxime, de Concelhos fortemente industrializados, tais como, Seixal, Almada, Setúbal e Barreiro.

Santiago do Cacém pertence a um grupo constituído também por Grândola e Alcácer do Sal, que compreendem um tecido empresarial, ligado à indústria transformadora, com características bastante débeis. No entanto, são as indústrias ligadas à cortiça e à madeira, aquelas que têm maior expressão.

Ainda no domínio do Sector Secundário, tem alguma representatividade a indústria alimentar, nas freguesias de Alvalade, Cercal, Ermidas e Santiago do Cacém (PDM Santiago do Cacém).

O Sector Terciário, tal como acontece em todo o Alentejo, também o Concelho de Santiago do Cacém é aquele que maior incremento teve nos últimos anos, com maior significado para o comércio por grosso e a retalho, com particular importância na cidade, em Ermidas e no Cercal, tendo assinalável expressão na população, os subsectores da administração pública, saúde, educação, transportes e comunicações.

Segundo dados disponíveis no Plano Director Municipal, em finais do século passado a estrutura económica de Santiago do Cacém, contribuía com cerca de 2 % para o Produto Interno Bruto (PIB) do Distrito de Setúbal, caracterizando-se pela predominância de um Sector Primário, com o PIB do Concelho a chegar a 58 %, contribuindo com 14 % para o Produto Agrícola Bruto (PAB) do Distrito de Setúbal. Seguia-se o Sector Terciário com 26 % do PIB do Concelho e finalmente o Sector Secundário com 17 %.

Pelo que foi exposto e, a título de resumo, estão reunidas uma série de factores: sociais, económicos, geográficos e geológicos, que fundamentam esta tese.

Apesar de Santiago do Cacém ser um Concelho pequeno e eminentemente agrícola, sofreu um desenvolvimento considerável na segunda metade do Século XX, muito por força da instalação do pólo industrial de Sines.

No entanto, por se tratar de um Concelho integrado na Região do Alentejo, tem sentido nos últimos anos, um decréscimo no investimento e no desenvolvimento industrial, sendo sem dúvida uma das principais razões para a diminuição da densidade populacional.

Por outro lado, o Concelho de Santiago do Cacém possui uma diversidade litológica assinalável, de que resulta uma gama variada de possíveis matérias-primas que poderão ser utilizadas nas mais variadas indústrias.

A escassez de depósitos de argila comum, destinados à indústria da cerâmica estrutural, leva à procura de outras matérias-primas que possam assim suportar esta actividade.

O Concelho de Santiago do Cacém, possui uma localização geográfica estratégica, visto encontrar-se junto de um centro urbano bastante dinâmico, como é o caso de Sines, e relativamente próximo de grandes cidades como Setúbal, Lisboa, Évora e Beja, onde obviamente a construção civil se faz sentir de forma mais intensa. Trata-se ainda de um Concelho servido por uma via férrea e uma rede viária de razoável qualidade, permitindo assim uma fácil e rápida comunicação entre os diferentes centros urbanos.

Parecem assim, reunidas uma série de factores que justificam uma pesquisa pormenorizada dos recursos geológicos da região, bem como a sua investigação no sentido de se obter uma caracterização física, química e tecnológica dos materiais geológicos e potenciais matérias-primas destinadas à indústria da cerâmica estrutural.

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

2.1.2. Flora e Fauna

Vários autores referem-se a um forte potencial da região de Santiago do Cacém para a floresta, não só de sobreiro, mas também de azinheiro e pinheiro, verificando-se actualmente manchas significativas de montado de sobro, com cerca de 45000 ha, predominando junto ao litoral zonas de pinhal ocupando uma área de 5300 ha. Sidónio Pardal, no seu Relatório Intercalar, em 2002, refere que as florestas dominadas pelo sobreiro são mais densas no Concelho de Santiago do Cacém do que no resto do país. Este autor escreve ainda que os matos e florestas naturais e semi-naturais da região, pertencem na sua maioria à classe *Quercetea ilicis,* que inclui grande parte das comunidades arbóreas e arbustivas nativas da região Mediterrânea, como os sobreirais, azinhais e carvalhais de cerquinho da encosta poente da serra de Grândola. É de referir que as áreas de eucaliptal têm vindo a aumentar ocupando actualmente cerca de 5100 ha.

Junto das linhas de água, onde os níveis freáticos se situam mais próximos da superfície, desenvolvem-se preferencialmente florestas caducifólicas, típicas de climas temperados e frios, tais como os amiais e salgueirais, pertencentes à classe *Querco-fagetea,* marcando presença também o freixo *(Fraxinus angustifolia)*, a borraeira-branca *(Salix salvifolia ssp australis)*, a borrazeira-preta *(S. atrocinerea)*, o choupo negro *(Populus nigra)* e o choupo-branco *(P. alba).*

Em áreas mais agrestes, tais como em dunas litorais não estabilizadas e solos pouco desenvolvidos prolifera a vegetação endémica e os matos como os de piorro *(Juniperus navicularis).*

Nas zonas agrícolas predominam os pousios e prados, destacando-se as plantas vivazes e anuais, e também as searas onde ocorre o endemismo lusitano *(Linaria ricardoi)* (PBH do Rio Sado, 2001).

A bacia hidrográfica do rio Sado, caracterizada por uma variedade bastante grande de ecossistemas, permite uma assinalável biodiversidade, onde estão representados cerca de três quartos do total das espécies existentes em Portugal Continental. Este facto é corroborado pela impressionante variedade de aves e anfíbios que ultrapassam 80 % dos existentes no país.

As aves, são o grupo mais representado, incluindo algumas delas com risco de extinção a nível mundial, como são os casos da águia-imperial-ibérica *(Aquila adalberti)*,

do peneireiro-das-torres *(Falco naumanni)*, do sisão *(Tetrax tetrax)* e da abetarda *(Otis tarda)*.

Tendo em consideração os diferentes ecossistemas existentes, constata-se que ao nível das zonas húmidas costeiras, o grupo melhor representado, é o dos Anatideos que engloba os patos e os gansos, com 10 espécies invernantes, 4 visitantes ocasionais e 1 residente que se refere ao pato real *(Anas platyrhynchos)*. Das aves que ocupam o resto da bacia, 37 são invernantes, 10 visitantes ocasionais, 27 nidificadoras migradoras e 51 residentes, tais como a águia-de-asa-redonda *(Buteo buteo)*, o milhano-rabo-de-bacalhau *(Miluus miluus)*, o rouxinol bravo *(Cettia cetti)*, o chapim real *(Parus major)*, a gralha preta *(Coruus corone)*, e o corvo *(Coruus corax)*, entre outros.

Relativamente aos macromamíferos, também nesta região eles estão bem representados, visto nela existirem cerca de 66 % do total das espécies registadas em Portugal. Tal como no caso das aves, nos mamíferos também se verificam algumas espécies em risco, quer a nível nacional, quer a nível mundial. São os casos do lince-ibérico, do morcego-rato-grande, do lobo e da lontra.

Relativamente aos mamíferos mais comuns identificados nesta região, há a considerar: o coelho *(Oryctolagus cuniculus)*, a lebre *(Lepus campensis)*, a raposa *(Vulpes vulpes)*, o texugo (Meles meles), a doninha *(Mustela nivalis)*, o toirão (Putorius putorius), a lontra *(Lutra lutra)*, o fuinha *(Martes foina)*, o saca-rabos *(Herpestes icheumon)*, o geneta *(Genetta genetta)* e o gato-bravo *(Felis sylvestris)*.

Do grupo dos micromamíferos estão presentes: o ouriço *(Erinaceus europaeus)*, a toupeira *(Talpa caeca occidentalis)*, o morganho-de-dentes-brancos *(Crocidura russula e C. Suaveoleus)* e várias espécies de ratos. Apesar de ser comum no sul do país a existência de várias espécies de morcegos, não há evidências concretas nesta região.

Os anfíbios e os répteis estão igualmente bem representados, existindo cerca de 82% e 78 %, respectivamente, do total existente em Portugal continental (PBH do Rio Sado, 2001). Alguns dos anfíbios mais comuns são: a salamandra de pintas *(Salamandra S. gallaica)*, o tritão de ventre laranja *(Triturus boscai)*, o sapo comum *(Bufo b. spinosus)* e a rã comum *(Rana ridibundo perezi)*. Dos répteis, contam-se o cágado-comum *(Mauremys caspica leprosa)*, a osga-comum *(Tarentola mauritanica)*, o lagarto comum *(Lacerta lepida)*, a cobra-de-pernas-tridáctila *(Chalcides c. striatus)*, a cobra-rateira *(Malpolon*

monspessulanus), a cobra-de-ferradura *(Cloluber hippocrepis)*, a cobra-de-escada *(Elaphe scalaris)* e a cobra-de-água viperina *(Natrix maura)*.

No que diz respeito à comunidade piscícola, contam-se algumas espécies, tais como: a saboga *(Alosa ficta)*, a enguia *(Auguilla auguilla)*, o barbo-do-norte *(Barbus barbus bocagei)*, a carpa *(Cyprinus carpio)*, e o achigã *(Micropterus salmoides)*, entre outros.

2.1.3. Clima

O Concelho de Santiago do Cacém insere-se numa faixa litoral com 10 Km de comprimento e 47 Km de largura, prolongando-se até à Serra de Grândola. Trata-se de uma região onde predominam os ventos típicos da faixa costeira, apresentando uma precipitação na ordem dos 750 mm / ano, pequenas oscilações térmicas ao longo do ano e escassez de geadas.

Todavia, as zonas próximas do mar caracterizam-se por verões com temperaturas mais amenas, menores amplitudes térmicas e maior pluviosidade do que as terras mais interiores deste concelho. Esta diferença territorial é bem visível na ocorrência de geadas no concelho. Enquanto que, na zona de Alvalade, mais interior, durante o Inverno podem ocorrer em média cerca de 40 dias de geadas, em Santiago do Cacém, estas, não se verificam em nenhum dia do ano. Este facto tem a ver com a localização mais litoral da sede de concelho, a qual, portanto, fica sujeita ao efeito estabilizador exercido pela temperatura do mar.

Relativamente aos diferentes meses do ano, é o mês de Janeiro, aquele que se caracteriza por frios mais desconfortáveis, com uma temperatura média na ordem de 10 °C, seguindo-se os meses de Fevereiro, Março e Dezembro como meses frios. Os meses caracterizados como meses de conforto fresco são: Abril, Maio, Junho, Outubro e Novembro, sendo Julho, Agosto e Setembro incluídos no período do ano como meses de conforto quente, com uma temperatura média próxima de 25 °C.

Quanto à humidade relativa do ar, fortemente condicionada pela temperatura atmosférica, verificam-se os maiores valores em Dezembro e Janeiro, ultrapassando

facilmente os 80 %, enquanto que Julho e Agosto são os meses com menor humidade, a qual apresenta valores que rondam os 65 %.

A precipitação na região, faz-se sentir principalmente no período que vai de Outubro a Março e correspondendo a cerca de 81 % da quantidade total anual, atingindo o valor máximo em Janeiro, a rondar os 120 mm. Segundo o último PDM, o valor médio anual da precipitação para Santiago do Cacém é de 764,2 mm.

O balanço hídrico indica que em termos médios, a precipitação anual ronda os 718mm, a evapotranspiração 480 mm e o escoamento superficial 176 mm, o que por diferença permite deduzir que haja uma infiltração de 62 mm e, uma reserva anual de água subterrânea estimada em 620 m^3/hectar.

Relativamente à radiação solar, na região os valores anuais cifram-se em 142,48Kcal/cm^2, sendo o Verão o período onde se verificam os valores mis altos, ultrapassando 20 Kcal/cm^2 mensais. Os meses de Inverno são aqueles em que se verifica radiação solar mais baixa, chegando a atingir-se valores próximos de 1 Kcal/cm^2, normalmente no mês de Fevereiro.

Relativamente aos períodos de insolação, definidos pelo número de horas em que o sol é visível por não estar encoberto pelas nuvens, os valores da insolação na região de Santiago do Cacém, rondam as 3000 horas/ano, ocorrendo os maiores valores em Julho (380 h), e os menores em Janeiro e Dezembro (160 h), sendo no geral, dos mais altos de insolação a nível nacional.

Quanto aos ventos predominantes na região, 30,2 % são provenientes de NW, com velocidades na ordem de 10,6 Km/h, revelando-se os ventos de S mais suaves, com velocidades de 3,8 Km/h, mas com uma frequência de 3,6 %. Os ventos com intensidades maiores são aqueles que vêm de N, com velocidades na ordem dos 11,4 Km/h, sendo a sua frequência anual de 13,0 %.

2.1.4. Geomorfologia e Hidrografia

Geomorfologicamente, e tendo em atenção a área investigada, na qual foi feita a amostragem de materiais geológicos, há que referir a heterogeneidade dos terrenos atendendo aos declives existentes. De facto, o trabalho de campo foi realizado, quer em

zonas de declives suaves associados na sua maior parte a terrenos do Quaternário e onde prevalecem areias funcionando como terrenos de cobertura, quer em zonas de declives acentuados, onde as linhas de água se apresentam bem encaixadas.

Na realidade, na região de Santiago do Cacém que não apresenta morfologicamente grandes variações, pode-se constatar a existência de duas zonas bastante distintas em termos de altitudes. Assim, os terrenos mais ocidentais e junto ao litoral, são sedimentares, fundamentalmente constituídos por areias e argilas, marcados por fenómenos de erosão superficial, formam uma planície caracterizada por altitudes entre os 0 m e os 100 m. Em contraste, os relevos mais acentuados localizam-se a Este coincidindo com as formações dolomíticas do Jurássico Inferior, mais resistentes à erosão, como são os casos das colinas da Fateota e do Castelo, ambas com 255 m de altitude, os pontos mais altos correspondendo à serra de Grândola com 326 m e à serra do Cercal com 373 m de altitude, consistindo em terrenos antigos, mais precisamente do Paleozóico.

As duas serras anteriormente referidas, com uma orientação aproximadamente norte-sul, estendem-se por sensivelmente 60 Km, apresentam um relevo relacionado com estruturas em monoclinal, coberto por uma camada detrítica, e com inclinação suave desde os terrenos sedimentares da bacia do Sado, a nascente, terminando em jeito de escarpa de falha a oeste e virada para a planície litoral, situada a 100 m mais abaixo.

A planície litoral forma uma estreita faixa ao longo de toda a costa portuguesa, com larguras que oscilam entre os 5 e os 15 Km e altitudes que não ultrapassam os 150 m. Particularmente, na costa Alentejana, a planície assenta em rochas Paleozóicas, cobertas por uma formação de espessura variável, constituída por areias finas e seixos bem rolados. Esta planície teve origem na transgressão marinha ocorrida no Calabriano, Plistocénico Inferior, sendo anterior aos terraços Quaternários que formam pequenas manchas nela dispersas, constituídos por cascalheiras com seixos mal rolados, que se elevam a cotas que podem chegar até aos 100 m de altitude.

No entanto, na área que foi objecto de estudo as altitudes maiores foram encontradas na zona do Convento (282 m), em terrenos Triásicos, e a sul de Aldeia dos Chãos, e no Moinho da Campa (266 m), a sul de Santiago do Cacém, assente nos dolomitos do Jurásico. É de referir que este conjunto de cotas mais elevadas na região, têm uma orientação norte-sul, fazendo elas próprias a separação das linhas de água que escoam para Oeste, das que drenam para Este e que vão alimentar o rio Sado.

Tendo em consideração as características geomorfológicas do Concelho de Santiago do Cacém, constata-se que em terrenos Cenozóicos e Quaternários, os declives variam entre 0 – 8 % de inclinação, tornando-se mais inclinados à medida que se entra em formações geológicas mais antigas. Efectivamente, os terrenos Paleozóicos e Mesozóicos, situados mais a Leste, apresentam declives com inclinações que podem atingir 20 %.

É curioso constatar que em termos de ocupação urbana, esta situa-se em terrenos com declives entre 10 % e 25 %, enquanto que os terrenos agrícolas, na sua maioria, apresentam declives até aos 10 %, tendo as zonas com vocação exclusivamente florestal inclinações superiores a 25 %.

Devido à sua proximidade geográfica, faz-se uma breve referência à geomorfologia dos terrenos associados à bacia do rio Sado que, como não podia deixar de ser é bastante plana, pois trata-se de uma bacia de sedimentação. No seu interior os terrenos apresentam altitudes na ordem de 85 m a 95 m, sendo formados por areias soltas, ou por delgados depósitos de "raña", misturados com pequenos calhaus quartzosos, inseridos numa massa avermelhada proveniente da alteração dos xistos (Oliveira *et al.*, 1984).

A sudoeste, com cotas na ordem dos 177 m, e perto de Aljustrel, a bacia é profundamente afectada pela tectónica, revelando os terrenos, uma inclinação mais acentuada. A nordeste, as cotas dos terrenos são intermédias, variando entre 130 e 140 m, entre Odivelas e Alvito.

O bordo ocidental desta bacia está intimamente ligado às serras de Grândola e do Cercal, já anteriormente referidas.

Quanto à hidrologia de superfície, Santiago do Cacém constitui uma sub-bacia hidrográfica, da bacia hidrográfica do Rio Sado, que abrange uma área de 7692 Km^2.

As suas linhas de água estão intimamente relacionadas com o relevo e com as formações geológicas características da região. A existência de um número significativo de falhas geológicas condicionam fortemente quer o relevo, quer a rede hidrográfica da região.

Assim, pode-se observar uma franja litoral, assente em terrenos Plio-Quaternários, onde as linhas de água, pouco encaixadas e de pequena densidade, vão-se reunindo em linhas de água de ordem sucessivamente superior, escoando directamente para o mar. Mais a Leste, já em terrenos do Paleozóico, observa-se uma rede de drenagem dendrítica, de grande densidade e bastante ramificada, com as linhas de água perfeitamente encaixadas e

com ravinamento intenso, em formações xistosas e grauvacóides, drenando para Leste em direcção ao rio Sado, sendo as ribeiras de Campilhas, Corona, S. Domingos e Grândola, as de maior importância na zona envolvente de Santiago do Cacém.

As três últimas ribeiras, revestem-se de alguma particularidade, na medida em que englobam escorrências de águas ácidas, provenientes de antigas minas de pirite, respectivamente Lousal, S. Domingos e Caveira, podendo acarretar alguma contaminação e impacto ambiental.

O rio Sado, tem um curso estimado em 180 Km, corre de sul para norte, tem a sua nascente na serra da Vigia, junto a Ourique, a uma altitude de 230 m, e vai desaguar junto à cidade de Setúbal.

As barragens nesta região, como em qualquer outra, têm um papel preponderante, visto serem reservatórios de água de grande importância para a regularização de caudais e de apoio à vida humana, animal e vegetal. Assim, as barragens de maior dimensão e importância da bacia hidrográfica do rio Sado, que estão situadas a Oeste deste rio, e portanto mais próximas da área em estudo, são:

Monte da Rocha - é a albufeira situada mais a sul do rio Sado, próxima de Ourique;

Fonte Cerne – situada junto à povoação de Alvalade, com drenagem para Leste, para o rio Sado;

Campilhas - situada também na zona sul do Concelho, a Norte do Cercal do Alentejo, tem drenagem para leste, em direcção ao rio Sado;

Morgavel - situada a sudeste de Sines, tem a particularidade de receber água bombeada do rio Sado, transportada quer em conduta, quer à superfície numa extensão de aproximadamente 39 Km, tem escoamento para o mar;

Lousal – situada a Norte de Santiago do Cacém, servia para o abastecimento das minas com o mesmo nome;

Corona - situada junto à aldeia de Abela.

No que diz respeito aos recursos hídricos subterrâneos, estes adquirem uma importância significativa na região, estando estimandos em 1080 hm^3/ano (PBH do Rio Sado, 2001). Os aquíferos, como é de esperar, estão intimamente relacionados com as formações geológicas que proporcionando maior ou menor permeabilidade dos terrenos, permitem assim a percolação de água.

Fazendo uma análise das formações geológicas e das litologias mais representativas no Concelho de Santiago do Cacém, observa-se que a nível dos terrenos da cobertura Plio-Quaternária, onde predominam as areias de dunas, de granulometria homogénea, eles representam zonas de boa permeabilidade. No entanto, a formação de aquíferos, só é possível se subjacentes às areias houverem rochas impermeabilizantes.

Ainda em terrenos do Quaternário, ao nível dos aluviões e depósitos de terraços, que ocupam zonas de cotas baixas e que possuem uma maior componente argilosa do que os terrenos anteriormente referidos, a permeabilidade é fácil, dependendo no entanto da maior ou menor uniformidade granulométrica dos seus constituintes.

Relativamente ao Plio-Plistocénico, ele compreende areias argilosas intercaladas com níveis arenosos e cascalheiras. Devido à sua pouca espessura constituem aquíferos pouco produtivos.

No domínio do Mesozóico, as formações predominantes são calcários margosos, detríticos e dolomíticos mais ou menos intercalados com níveis margosos. Estes tipos de rochas carbonatadas, normalmente possuidoras de uma densidade de fracturação e carsificação consideráveis, são meios preferenciais para a recarga de aquíferos, tornando estas áreas responsáveis pela maior parte da alimentação dos aquíferos subterrâneos.

A complexidade geológica e a heterogeneidade da carsificação, patente em todas as formações Jurássicas, conferem uma variabilidade considerável ao comportamento dos aquíferos da região. Assim, verifica-se um ciclo irreversível, em que têm papel principal as rochas carbonatadas e a água. De facto, quanto maior for a carsificação, maior o *"apport"* de CO_2 e sais húmicos para o aquífero, aumentando a agressividade da água, facto que, por sua vez, irá incrementar a dissolução das formações carbonatadas.

Por outro lado, a existência de níveis margosos em profundidade, permite a cativação de lençóis de água, aumentando as pressões piezométricas, facilitando a ascensão de água através de fracturas e falhas até à superfície, podendo alimentar directamente algumas linhas de água.

Toda esta heterogeneidade está bem patente nos valores dos caudais das captações da região que podem oscilar entre 3 a 70 l/s (Notícia Explicativa da Folha 42-C).

Igualmente heterogéneos e com comportamentos diferenciados em termos de permeabilidade, são os terrenos do Triássico e Jurásico Inferior, onde se encontram os arenitos de Silves, por vezes conglomeráticos, que correspondem ao primeiro período

geológico, e os arenitos, argilas, margas e calcários dolomíticos que correspondem ao segundo.

Finalmente no Carbónico, onde se evidenciam as Formações de Mira e de Mértola, com intercalações de grauvaque e xisto, a percolação de água faz-se única e exclusivamente através de fracturação, interface de diferentes estratos geológicos e filões quartzosos, pelo que a recarga de aquíferos não tem grande expressão, verificando-se a circulação de água à superfície, com escorrência tendencialmente para Leste.

Segundo os autores do Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Sado, foram inventariadas nesta bacia 346 captações subterrâneas afectas ao abastecimento público e 31 ligadas ao regadio e actividade industrial. Estes números dizem respeito às captações licenciadas, estando completamente desajustados da realidade, atendendo ao elevado número de captações não licenciadas. Ainda segundo os mesmos autores, o consumo de água subterrânea, para os diferentes fins, reparte-se da seguinte maneira: 82 % para actividade agrícola, sendo os restantes 18 % equitativamente distribuídos entre o consumo público e industrial. Relativamente ao Concelho de Santiago do Cacém, constata-se que é dos concelhos da bacia hidrográfica do Sado o que mais explora os aquíferos subterrâneos, com um valor aproximado de 57 hm^3/ano.

2.1.5. Capacidade de Uso do Solo

O perfeito conhecimento das características dos solos existentes na área em estudo e das suas capacidades de uso, permite a sua adequada gestão, planificação e rentabilização para os mais diversos fins. Assim, um solo poderá estar vocacionado para a agricultura, mas as suas características específicas condicionam o tipo de cultura mais adaptável; poderá ainda ter aptidão para a florestação, sendo no caso particular da região de Santiago do Cacém, o montado, o tipo mais adequado. Ainda relativamente a esta zona, há que salientar os solos característicos da faixa costeira, onde predominam as areias de praia e duna. Finalmente, e para um aproveitamento racional do solo, há que ter em conta, os solos mais adaptáveis a funções sociais, nomeadamente à construção rodoviária e ferroviária, barragens, construção habitacional e zonas industriais.

No Plano Director Municipal de Santiago do Cacém, são considerados dois grupos de solos: os que têm potencialmente elevada ou média capacidade de uso, e os que possuem reduzida capacidade de uso.

No primeiro grupo estão inseridos os solos para regadio, correspondendo às classes A, B e C que indicam níveis de capacidade sucessivamente menores. Assim, os solos de classe A, têm capacidade muito elevada, sem limitações, nem riscos de erosão e são susceptíveis de utilização intensa para qualquer fim. Para isso, não podem possuir declives acentuados, têm de ser bem drenantes, sem que comprometam uma boa capacidade de armazenamento de água, deverão ser ricos em nutrientes, com reduzida salinidade e alcalinidade e possuir uma espessura superior a 45 cm. As classes B e C apesar de boa capacidade de uso, devido às suas características, demonstram maiores limitações que os solos da Classe A.

No segundo grupo estão inseridos os solos classificados na Classe D, solos caracterizados por riscos de erosão elevados, e possuírem reduzidas limitações para o desenvolvimento de florestas e pastos. Este grupo inclui ainda os solos florestais, classificados na Classe E, caracterizados por pouca capacidade de uso, com limitações consideráveis e elevados níveis de erodibilidade, sendo destinados preferencialmente para a proliferação de vegetação natural e florestal.

Relativamente ao primeiro grupo de solos, particularmente destinado a uso estritamente agrícola, nele estão incluídas as formações aluvionares, mais representadas nos sapais da Lagoa de Santo André e no interior, ao longo das linhas de água que percorrem formações Jurássicas. Estes aluviões são mais desenvolvidos nas margens do rio Sado do que junto das ribeiras, nomeadamente da Corona, do Roxo, e de S. Domingos.

Formações aluvionares de maior expressão, pela sua extensão, são aquelas observadas a sul de Santiago do Cacém, na zona de Sonega e Tanganheira, assentes em areias e arenitos silto-argilosos Quaternários. No entanto, estes solos são os menos representados na região, correspondendo a 3306 ha e a 3 %.

A restante área do território é coberta por solos de reduzida capacidade de uso, podendo por isso ser utilizados para outros fins que não o agrícola. No entanto, não é de excluir a possibilidade do seu aproveitamento para fins agrícolas, sendo perfeitamente adaptáveis para culturas tais como: a vinha, plantas aromáticas e olival.

O Quadro V mostra as áreas ocupadas, e as respectivas percentagens relativas dos diferentes tipos de solos existentes no Concelho de Santiago do Cacém.

Quadro V - Tipos de solo e áreas ocupadas no Concelho de Santiago do Cacém

Tipo de Solo	Área (Ha)	Percentagem
A	3306	3%
B	5352	5%
C	13464	12%
A+B+C	22122	20%
D	43790	41%
E	40267	37%
Total	106179	98%*
Concelho	107830	100%

Fonte: CNROA

* Os 2% restantes dizem respeito a função e usos sociais.

No seguimento do que foi dito anteriormente, salienta-se o facto dos solos da Classe D, constituírem 41 % do total, mas possuindo aptidão para a cultura silvo-pastoril, o que juntamente com os solos das classes A, B e C, formam um conjunto de 61 % de solos com capacidade para as actividades agro-pecuária e florestal.

2.1.6. Geologia

A zona de Santiago do Cacém, onde efectuamos a maioria dos trabalhos de campo, é caracterizada por alguma complexidade geológica, resultante da diversidade de formações geológicas e litologias, que por vezes se misturam em áreas geograficamente restritas, e onde ocasionalmente se torna difícil a determinação dos limites das formações, muito por força da escassez de afloramentos representativos.

Para melhor compreensão da geologia existente, far-se-á uma caracterização detalhada e em separado das diferentes formações geológicas, iniciando com os terrenos mais antigos, Paleozóicos, e terminando nas formações do Quaternário, com especial ênfase para as litologias que serviram de base aos materiais geológicos posteriormente estudados, com vista ao estudo das potencialidades para aplicações cerâmicas.

Tendo como base a Carta Geológica de Santiago do Cacém, Folha 42-C, à escala 1:500000, facilmente se depreende que mais de metade da área aí cartografada pertence ao

substracto Hercínico, onde sobressaem os xistos e grauvaques intercalados, com maior predominância destes últimos, constituindo bancadas centimétricas e métricas, onde os xistos se apresentam de forma mais lenticular em horizontes de menor possança, frequentemente cortados por veios de Quartzo leitoso.

De facto, facilmente se percebe uma diferença radical entre duas áreas perfeitamente distintas: uma, o Maciço Antigo, Paleozóico, a Leste, constituindo o substracto rochoso, quase sempre aflorante; outra, a Bacia Sedimentar Meso-cenozóica a Oeste, onde predominam areias e cascalheiras.

Esta enorme mancha xisto-grauvacóide, com estrutura do tipo "Flysch", constitui uma mancha contínua que se estende desde o limite norte do Concelho de Santiago do Cacém, em S. Francisco da Serra até sul, no Cercal e para leste até S. Domingos e às minas do Lousal.

Porém, antes de nos referirmos particularmente à Formação de Mira, onde se efectuaram algumas amostragens, há que anotar os diferentes tipos lito-estratigráficos que constituem esta vastíssima área de terrenos Paleozóicos, representados desde o Devónico Superior até ao Carbónico.

Assim, o Sub-Culm, constituído pelo Complexo Vulcano-Silicioso do Cercal, caracterizado por metamorfismo regional, da fácies dos xistos verdes, da zona da Clorite, engloba: tufos ácidos inferiores, felsofíricos e felsitos; tufos ácidos superiores, sericíticos e intercalados com *lapilli,* e a Formação dos Xistos de S. Luís.

Ambos os tufos, não são muito visíveis, sendo no entanto, os inferiores mais aflorantes. De forma sucinta, poder-se-á caracterizar os tufos inferiores, como sendo rochas brancas ou esbranquiçadas, compactas, cortadas por filões quartzosos de orientação NE-SW, enquanto que os tufos superiores são caracterizados como sendo tufos granulares, xistosos esverdeados, com matriz sericítico-clorítica, ou ocorrendo sob a forma de *lapilli* (Inverno *et al.*, 1993).

Relativamente aos Xistos de S. Luís e, segundo os mesmos autores, esta formação é constituída por xistos finos, sericíticos, tufitos, xistos laminados com leitos quartzo-feldespáticos e pelíticos alternantes, e xistos siliciosos e micáceos.

O Culm, de idades entre o Viseano Superior e Namuriano A, abarca as grandes manchas da Zona Sul Portuguesa, e inclui as Formações de Mértola e de Mira, que constituem o Gupo do Flysh do Baixo Alentejo.

A Formação de Mértola, datada do Viseano Superior, graças à ocorrência de fósseis de *Posidonia becheri e de goniatites (G. crenistria, G. stiatus, G. granosus, Neoglyphioceras,* etc), segundo Oliveira *et al.* (1984), caracteriza-se por incluir uma formação grauvacóide grosseira de cores cinzento-esverdeadas, que ocorre em assentadas espessas e alternantes com xistos carbonosos, cinzentos e negros; possui na zona de Mértola uma espessura que oscila entre os 1600 m e os 3300 m.

As bancadas grauvacóides da Formação de Mértola apresentam uma sequência turbidítica, representada por pelitos e conglomerados, predominantemente na base da formação. No topo verifica-se uma passagem gradual para a Formação de Mira, com espessura aproximada de 100 m, onde se regista um horizonte guia com turbiditos finamente estratificados, onde a percentagem de pelitos é nitidamente superior à dos grauvaques (Oliveira *et al.*, 1984).

Petrograficamente, os grauvaques apresentam fragmentos de Quartzo, Albite, rara Ortoclase, palhetas de Moscovite e fragmentos de cherte, quartzito, filito, vulcanito ácido e raro espilito, em matriz essencialmente quartzo-sericítico-clorítica, mas que apresenta também Calcite e Epídoto-Zoizite em menor percentagem (Inverno, *et al.*, 1993). Ainda na Notícia Explicativa da Folha 42-C, de Santiago do Cacém, é feita referência aos minerais acessórios de carácter detrítico, onde pontificam o Epídoto, minério oxidado, Leucoxena, Apatite, Turmalina, Esfena e Zircão e pelos estudos de paleocorrentes, conjugadas com esta composição detrítica, tudo indica que a fonte alimentadora, tenha tido origem na Faixa Piritosa e no Maciço de Beja.

Segundo vários autores, são ainda frequentemente referenciados dois membros equivalentes entre si e pertencentes à Formação de Mértola, denominados Membro da Partilha das Porcas e Membro do Outeiro do Viso. Estes membros, com características próprias da Formação de Mértola, diferenciam-se entre si, pelo facto de no primeiro membro o xisto ser muito pouco abundante e as bancadas de grauvaque grosseiro de espessura decimétrica, serem dominantes, enquanto no segundo, o xisto está mais representado, e as bancadas de grauvaque ocorrem com dimensões métricas.

A Formação de Mira, é a mais interessante tendo em vista os objectivos desta dissertação, pelo facto dos horizontes xistosos serem mais representativos, se bem que tal seja mais nítido no Baixo Alentejo, particularmente na estrada de Sabóia e junto de Odemira, áreas estas que ainda foram incluídas na nossa campanha de amostragem.

A Formação de Mira, datada entre o Viseano Superior e o Namuriano A, possui características turbidíticas, do tipo "flysch" apresentando-se os materiais finamente estratificados e com baixa relação areia/argila. Dos fósseis que permitem atribuir aquela idade constam entre outros: *Dombarites* e *Lyrogoniatites*, a sudeste de Dogueno, *Goniatites granosus* a leste de Abela e *Cravenoceras* a sudeste do anticlinal do Cercal, todos sendo representativos das fases mais recentes do Viseano. O Namuriano está testemunhado nos fósseis de *Reticuloceras bilingue*, encontrados a oeste de Sabóia.

Na base da Formação de Mira surgem intercalações métricas de rochas silico-carbonatadas dolomíticas e um conglomerado poligénico, onde os clastos são constituídos por cherte, tufito, quartzito, xisto negro, e rochas vulcânicas alteradas, inseridos numa matriz fundamentalmente pelítica (Oliveira *et al.*, 1984). No topo da Formação surgem quartzitos impuros, caracterísitcos da Formação sobrejacente que é a Formação da Brejeira.

Em termos de espessura, estima-se que a Formação de Mira possua entre 1000 e 2500 m, aproximadamente.

A Formação de Mira, tal como a Formação de Mértola, é constituída por grauvaques, sendo nela mais finos e siltitos, apresentando colorações acinzentadas e esverdeadas, que estão intercalados com xistos carbonosos. No entanto, os grauvaques são menos albíticos, possuindo ainda menor quantidade de clastos, mas sendo mais quartzosos do que os seus aparentemente similares da Formação de Mértola.

Os xistos, finos de coloração cinzenta escura, apresentam diferentes graus de alteração, que se reflectem nos aspectos cromáticos que exibem. Nos afloramentos, os xistos mais alterados poderão ter tonalidades que vão desde o esbranquiçado a avermelhado e, por vezes, são cortados por veios quartzo-feldspáticos e pelíticos. Xistos profundamente argilizados, apresentam também colorações amareladas, como aqueles que foram colhidos na estrada de Sabóia para Odemira e referenciados por A120, aparentemente muito semelhante à amostra A117, colhida mais a norte, na Barradinha, junto à estrada nº 121, que liga Santiago do Cacém a Ermidas-Sado e referenciado na Carta Geológica 42-C como depósito Plio-Plistocénico, se bem que se trate de uma pequena "janela", que ocorre no seio do membro da Partilha das Porcas, pertencente à Formação de Mértola.

A Formação de Mira ocupa uma extensa área do sul de Portugal, apresentando-se no entanto, à escala dos afloramentos, com aspectos significativamente diferentes. Por exemplo, na zona de Santiago do Cacém, esta Formação apresenta assentadas centimétricas a métricas de grauvaques, intercaladas com finas bancadas de xisto, verificando-se o oposto nas zonas mais a sul onde há locais onde o grauvaque é praticamente inexistente.

Na zona de Santiago do Cacém, o Mesozóico está fundamentalmente representado por formações Triásicas e Jurássicas.

Choffat, em 1881, reconheceu, de baixo para cima, a seguinte sucessão estratigráfica, que inclui o Trias, o Infralias e o Lias:

Trias (Grés de Silves):

1- Calhaus não cimentados.

2- Grés finos, micáceos, por vezes conglomeráticos.

3- Materiais gresosos, avermelhados.

Infralias (Camadas de Pereiros):

4- Dolomitos folhetados, amarelados, ou acinzentados.

5- Dolomitos branco-esverdeados, em bancadas de 0,1 a 0,3 m.

6- Dolomitos rosados.

7- Calcário dolomítico, amarelado, com nódulos de quartzo.

Lias:

8- Dolomitos, calcários dolomíticos, dolomias margosas e dolomitos em leitos muito finos.

No que concerne ao Triásico, os arenitos de Silves, constituem uma faixa estreita e alongada, segundo a direcção Norte–Sul, contactando com o sistema xisto-grauváquico e

assentando sobre ele em discordância angular, e possuindo uma espessura entre 80 e 120m, aproximadamente. No entanto, é provável a inexistência deste horizonte, em alguns locais, por razões de influência da tectónica.

Se na parte inferior da série o contacto é mais ou menos evidente, graças às diferenças macroscópicas das duas litologias, na parte superior, a passagem para o complexo pelítico-carbonatado de Silves, por vezes não é tão evidente, devido ao facto da transição da litofácies arenítica para a litofácies pelítica se dar de forma mais ou menos contínua e não haver fósseis caracterizadores. Na realidade, a definição deste contacto, baseia-se em dados puramente sedimentológicos, correspondendo ao momento em que a razão argilitos/arenitos é superior a 1 (Oliveira *et al.*, 1984) e coincidindo com o aparecimento das margas vermelhas e esverdeadas do Hetangiano.

Os arenitos, ou grés de Silves, apresentam-se de cor avermelhada, com bastantes clastos inseridos numa matriz argilosa, rica em óxidos de ferro e manganés, fazendo-se sentir a presença de carbonatos no topo da série. Entre os clastos predominantes, contam-se: Quartzo, quartzito, grauvaque, xisto e arenito ligeiramente metamorfizado (Oliveira *et al.*, 1984;). Pontualmente, observa-se a existência de minerais de cobre, tais como, Malaquite, Azurite e Cuprite, ocorrências que foram sujeitas a tentativas de exploração, na Mina do Canal, na base do monte da Fateota. Existem duas hipóteses quanto à génese desta mineralização: por um lado a possibilidade de relacionamento com o transporte de óxidos e de carbonatos de cobre, resultantes de oxidação de Pirites cupríferas, existentes na zona de Caveira, por outro a ascensão à superfície de soluções profundas enriquecidas naqueles compostos (Baptista, 1969).

O Jurássico, na zona de Santiago do Cacém, encontra-se muito bem representado, abarcando formações Infraliássicas até ao Malm, e revelando uma distribuição espacial algo complexa, graças à tectónica e fracturação incidente na região.

São estas as formações geológicas de maior interesse para os propósitos desta tese, visto incluírem nalgumas delas, argilas, margas e dolomitos de diferentes características e que serão posteriormente analisadas com vista a potenciais aplicações cerâmicas.

Começando dos terrenos mais antigos para os mais modernos, as formações encontram-se agrupadas, segundo as suas idades, da seguinte forma:

a) Formações do Retiano-Hetangiano.

b) Formações do Hetangiano-Sinemuriano.

c) Formações do Sinemuriano-Toarciano.

d) Formações do Batoniano-Caloviano.

e) Formações do Oxfordiano-Kimeridgiano.

a) As Formações datadas do **Retiano-Hetangiano** dizem respeito ao Complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves e aos dolomitos em plaquetas, formando uma estreita faixa com orientação aproximadamente N-S, que é interrompida à saída de Santiago do Cacém, junto ao Moínho do Casoto, na estrada que segue para Alvalade, mas devido à existência de uma falha que causou interrupção e rejeito, as formações Jurássicas (bem como o grés de Silves) voltam a aflorar a NE, junto a Chãos Salgados, para continuarem para sul, mantendo a mesma orientação até à Aldeia de Chãos, vindo a adquirir alguma sinuosidade, e a flectir para NW em direcção à Fateota.

Manuppella (1970), no seu estudo intitulado "Rochas Dolomíticas de Santiago do Cacém, estabelece a seguinte sequência estratigráfica, de baixo para cima, para esta série Infraliásica:

1- Margas avermelhadas, gresosas; espessura desconhecida

2- Calcários margosos dolomitizados----------2,60 m

3- Margas amareladas com nódulos de calcário----------0,70 m

4- Dolomitos em bancadas, de cor rosada a branco-acinzentado--2,30 m

5- Bancadas de dolomitos com 20 a 30 cm de espessura, alternando com dolomitos folhetados----------3,00 m

6- Bancadinhas folhetadas de dolomitos, por vezes rosados-------1,60 m

7- Zona coberta

8- Dolomitos em bancadas de 50 cm, de cor avermelhada---------2,50 m

Sondagens desenvolvidas pela D.G.G.M. e coordenadas por Manuppella e Moreira (1989), revelaram, ao nível das formações Liásicas uma variação de fácies, com

predominância de argilas e margas dolomíticas, mais marcante a norte de Deixa-o-Resto, enquanto que para sul predominam os dolomitos.

O complexo pelítico, com uma espessura que ronda os 80 m, contacta com o grés de Silves, através de uma fronteira difusa, pelas razões atrás explicadas, prevalecendo os pelitos e arenitos, sobre algumas intercalações mais carbonatadas, representadas pelas margas dolomíticas. Na região não há evidências de evaporitos, nomeadamente sal-gema e gesso, pelo que a fase evaporítica está somente representada pelos dolomitos em plaquetas (Inverno *et al.*, 1993).

O complexo pelítico-carbonatado, também denominado de Complexo margo-carbonatado de Silves, apresenta uma sequência, figurando na base arenitos finos a muito finos, siltitos, pelitos vermelhos e esverdeados e dolomitos, a que se segue um nível lenticular de calcário dolomítico que poderá ser inexistente em certos locais ou ter cerca de 10 m de espessura, terminando no topo com pelitos e margas dolomíticas. Esta descontinuidade deve-se à estratificação lenticular dos dolomitos e calcários dolomíticos, que foram sujeitos às condições de sedimentação típicas de ambiente litoral de pouca profundidade.

Os dolomitos apresentam teores altos de MgO, na ordem dos 20 a 21 %, sendo a Dolomite do tipo singenético ou penecontemporâneo, fucionando como cimento de material clástico existente nos dolomitos (Inverno *et al.*, 1993).

Apesar da raridade de fósseis nestas formações, foi possível datá-las até ao Hetangiano, graças a evidências de gasterópodes e lamelibrânquios contidos respectivamente nos pelitos e nos calcários.

b) O **Hetangiano** e o **Sinemuriano** são dois períodos marcados pela movimentação da placa Ibérica que levou à abertura do Oceano Atlântico, associado a uma fase de "rifting", durante a qual a bacia de Santiago do Cacém se transforma em fossa tectónica instalada num graben, por basculamento de blocos com origem no soco, criando-se as condições necessárias para o surgimento do Complexo Vulcano-Sedimentar.

O Hetangiano com uma orientação idêntica às anteriormente descritas, constitui uma faixa estreita e alongada, possuindo uma espessura de, aproximadamente, 130 m.

Litologicamente compreende basaltos profundamente alterados e com disjunção esferoidal, doleritos e tufos básicos, com características de escoamentos magmáticos do tipo fissural, acompanhados por alguns piroclastos. Estas escoadas alternam com margas dolomíticas, argilas violetas e amarelas, escoadas lávicas argilificadas e mais raramente com calcários oolíticos. Quer na base, quer no topo da sequência figuram dolomitos Liássicos.

c) As formações do **Sinemuriano-Toarciano** possuem uma espessura aproximada de 100 m, incluindo dolomitos, margas dolomíticas e os calcários da Fateota. O aspecto alongado, característico das formações anteriores, deixa de existir, para se mostrarem numa massa de contornos irregulares, contactando a leste com o Complexo Vulcano-Sedimentar e a oeste com o Plio-Plistocénico, mantendo-se no entanto, uma orientação grosseira, N-S. Esta formação não é aflorante em toda a extensão, pelo facto de se encontrar parcialmente coberta pelas areias Cenozóicas.

Tal como nas formações do Retiano-Hetangiano, nestas também se verifica uma variação de fácies de norte para sul. No caso particular das formações do Sinemuriano-Toarciano, a norte predomina a sedimentação terrígena, enquanto a sul prevalece a fácies dolomítica, com raras intercalações de calcário.

A série está representada na base por margas dolomíticas, detríticas e argilas com intercalações de dolo-laminitos (tapetes algais), seguindo-se uma alternância entre dolomitos, microbrechas e calcário oolítico parcialmente dolomitizado.

d) As formações do **Batoniano-Caloviano** já pertencem ao Jurássico Médio, ou à época correspondente ao Dogger. Particularmente na zona de Santiago do Cacém, estão pouco representadas, aflorando apenas e isoladamente em duas zonas a oeste desta cidade, constituindo pequenas "janelas" no seio de espessa camada de terrenos de cobertura Plio-Plistocénicos. Na realidade, não é visível nenhum relacionamento geométrico do Dogger, com as formações quer do Liássico, quer do Malm.

As formações representativas desta época são os calcários do Rodeado, datados do Batoniano e os calcários do Monte Branco, do Caloviano, constituindo dois afloramentos distintos, que surgem nos lugares que lhes deram o nome.

Os calcários do Rodeado, com espessura estimada em 200 m, afloram com forma arredondada, com contornos muito irregulares.

São constituídos por calcários calciclásticos, oolíticos e microcristalinos, com escassos dolomitos cinzentos sacaróides e raras intercalações margosas ou calco-margosas (Inverno *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 1984). A datação destes calcários foi possível graças a extenso cortejo microfaunístico, que aqui é omitido por não ser relevante para o presente trabalho.

Os calcários do Monte Branco, são datados do Caloviano, por neles estarem presentes abundantes fósseis característicos deste andar, possuem espessura na ordem dos 50 m e ocorrem numa pequena área que acompanha o leito de duas linhas de água que passam por Fornos da Silha e pela Courela de Vale Rainha.

Petrograficamente, os calcários do Monte Branco são calciclásticos, com raras intercalações de calcários micríticos, microcristalinos e de microconglomerados. Na parte superior da sequência observam-se clastos de Quartzo e Feldspato, evidenciando algum acarreio terrígeno, terminando a sequência com uma superfície ondulada, marcada por um horizonte conglomerático (Inverno *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 1984).

É de referir que estes calcários já foram sujeitos a extracção, com vista ao fabrico de cal.

e) As formações do **Oxfordiano-Kimeridgiano** são constituídas por calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto, com espessura considerável, rondando os 600m, revelando reservas suficientes para que estas formações sejam susceptíveis de exploração para inertes.

No entanto, na bacia de Santiago do Cacém, os afloramentos são muito pouco expressivos, surgindo em pequenas "janelas" no meio dos terrenos de cobertura e também eles acompanhando algumas linhas de água da região, tal como se constata na Carta Geológica 42-C, à escala 1:50000. A norte e em zona ainda não cartografada, ao longo da estrada para Melides, os afloramentos surgem encostados à falha de Stº André, sendo o calcário de Deixa-o-Resto, actualmente, sujeito a exploração.

Estas formações compreendem conglomerados poligénicos de tons amarelados e avermelhados, com intercalações margosas, cujos estratos podem ter 5 a 50 m de

espessura. Sobre as margas assentam calcários calciclásticos, oolíticos e microconglomeráticos, também eles com intercalações de margas, argilas e conglomerados quartzosos, por vezes poligénicos (Oliveira *et al.*, 1984).

Ainda na Notícia Explicativa da Folha 7, da Carta Geológica à escala 1:200000, é descrito o "core" de uma sondagem realizada pelo Gabinete da Área de Sines, no furo de Monte Paio, onde são referenciados de baixo para cima, inicialmente um horizonte de 50m, onde figuram conglomerados poligénicos, grosseiros e de cimento calcário, com níveis margosos e calcários. Segue-se uma espessa camada de 500 m, com calcários biomicríticos, fossilíferos, onde figuram fósseis dos grupos: coraliários, estromatoporídeos e espongiários. Observam-se ainda intercalações de biolititos algais, com abundante microfauna, e margas pouco fossilíferas, mas com presença de amonites que permitiram datar estas formações do Kimeridgiano. A parte superior da sondagem revela argilas e grés do Cenozóico.

Os terrenos do Cenozóico e do Quaternário, constituem uma extensa zona aplanada a Oeste de Santiago do Cacém, onde predominam os arenitos e areias, com espessuras consideráveis, cobrindo as formações mais antigas.

Já Manuppella e Moreira (1989), no estudo sobre calcários e dolomitos da área de Melides – Santiago do Cacém, fazem referência à grande espessura dos terrenos de cobertura, estimada como sendo superior a 70 m.

Na região, os afloramentos **Miocénicos** são constituídos por depósitos marinhos que ocorrem no litoral, todavia bastante escassos, aflorando somente junto de Abóboda e Monte Feio, na margem esquerda da ribeira de Moinhos, a norte de Sines.

As formações de grés avermelhado, calcário e argila do bordo ocidental da Bacia do Sado, também não têm grande expressão, aflorando somente a SE de Santiago do Cacém, acompanhando as ribeiras de S. Domingos e de Vale Diogo, onde ocorrem alternâncias entre arenitos mais ou menos argilosos, argilitos e cascalheiras de Quartzo mal rolado.

As formações do **Plio-Plistocénico**, a seguir à Formação de Mira, são aquelas que constituem a maior mancha na região de Santiago do Cacém, com particular relevo numa

faixa a Oeste daquela cidade, com orientação Norte–Sul. De salientar também, que sobre terrenos do Paleozóico, aparecem algumas manchas das formações do Plio-Plistocénico, cobrindo extensas áreas, especialmente a Sudeste da sede de Concelho.

As formações correspondentes a este período são fundamentalmente detríticas, ocupando cotas entre os 80 m e os 180 m, possuindo areias com seixos da planície litoral e cascalheiras e areias dos planaltos, pertencendo a primeira formação à zona mais ocidental e a segunda cobrindo terrenos Paleozóicos, mais a leste.

O Plio-Quaternário que cobre a faixa mais litoral, é caracterizado por depósitos mistos, com sedimentos marinhos e continentais, constituídos por areias alaranjadas e avermelhadas, incorporando seixos quartzosos, pequenos fragmentos de xisto e grauvaque, e contendo ainda arenitos do Triásico de cores castanho-avermelhados, intercalados com argilas. É referido na Notícia Explicativa da Folha 42-C, "que pontualmente existem níveis com grandes calhaus rolados de quartzo e localmente surgem argilitos, concreções carbonatadas e abundantes pisólitos ferruginosos".

As formações situadas a Sudeste da sede de Concelho, compreendem areias, arenitos com diferentes teores de argila e cascalheiras de Quartzo anguloso.

O **Plistocénico** consiste de tufos calcários, cascalheiras e areias de antigas praias e terraços. Os tufos calcários, assentam sobre o Plio-Plistocénico e não têm grande expressão na zona. Trata-se de calcários lacustres, gresosos, esbranquiçados.

Os níveis de praia formam retalhos descontínuos, igualmente sobre o Plio-Plistocénico, apresentando características diferenciadas conforme a cota que ocupam. Assim os níveis de praia, posicionados a cotas de 90 a 100 m, contêm cascalheiras com seixos mal rolados, enquanto que os níveis que ocorrem entre os 60 e os 70 m possuem fundamentalmente areias com seixos maioritariamente bem rolados, e os seus níveis a 30 – 40 m, ocorrem junto ao cordão de dunas, estando mesmo nalguns casos cobertos por elas, são constituídos por areias grosseiras com pequenos seixos. Finalmente os níveis que se situam entre os 15 e 20 m, encontram-se cobertos por areias dunares, estando expostos nas arribas da praia da Lagoa e do Cabo de Sines, apresentando na base e no topo areias esbranquiçadas e acinzentadas e no sector intermédio areias alaranjadas ou amareladas.

O **Holocénico** está representado por areias dunares, dunas, aluviões com seixos e lodos que ocorrem acompanhando as linhas de água e ainda por areias de praia.

Na Figura 5 pretende-se dar uma ideia da sequência estratigráfica observada na região e descrita ao longo deste capítulo.

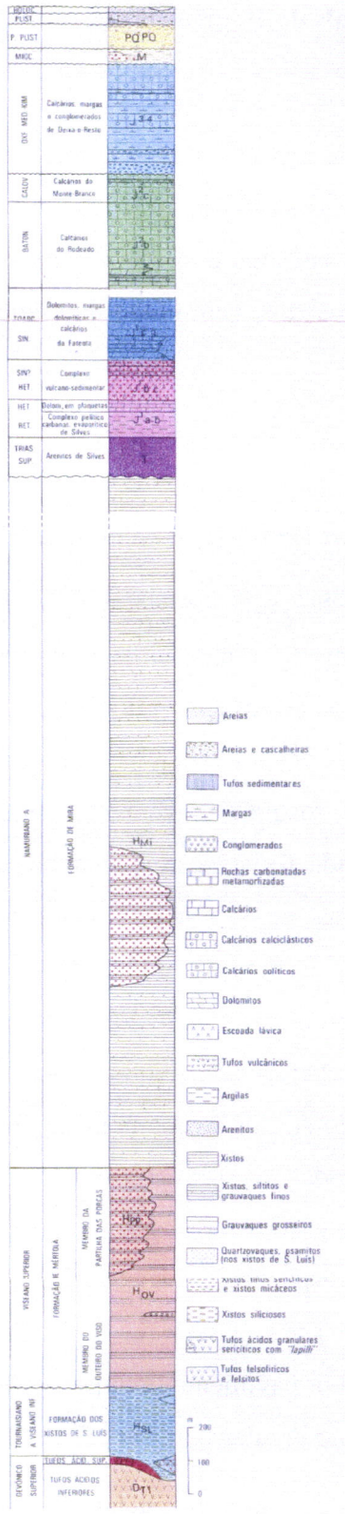


Fig. 5 - Coluna Estratigráfica da região de Santiago do Cacém

Fonte: Folha 2-C Santiago do Cacém

2.1.7. Recursos Minerais da Região e Possíveis Aplicações

Na região a extracção de inertes é pontual, mais concentrada no sector nordeste da bacia do rio Sado e, na sua maioria, as explorações são caracterizadas por terem licenças de curta duração. No entanto, em alguns casos vão-se verificando algumas alterações a nível do leito e das margens dos rios, bem como do cordão dunar junto à costa, devido à extracção de areias e burgau.

As areias, pertencendo a terrenos Plio-Plistocénicos, correspondentes a níveis de praia, duna e aluvião, são de facto o recurso com maior expressão na região, formando espessa camada de cobertura que pode atingir nalguns locais cerca de 100 m.

Os solos arenosos e areno-argilosos, de cores avermelhada e ou amarelada, Plio-Plistocénicos, desempenham um papel importante no projecto e construção de muitas obras de engenharia, nomeadamente na construção rodoviária, fundações de estruturas, barragens de terra, canais, aterros, etc, caracterizam-se geotecnicamente por possuírem boas características de densificação, quando convenientemente humidificados e compactados, apresentando ainda uma elevada resistência, que todavia, diminui drasticamente com a diminuição do grau de compactação. São de uma maneira geral solos não plásticos ou de baixa plasticidade. Segundo a classificação unificada, encontram-se solos das classes SW, SP, SM e SC que correspondem, respectivamente, a areias bem graduadas e mal graduadas e areias siltosas e argilosas, aparecendo frequentemente casos intermédios entre estas classes. Segundo a classificação AASHO, que permite verificar a aptidão dos solos como materiais de construção de estradas, os solos Plio-Plistocénicos são considerados materiais granulares, enquadrando-se nos grupos A-1, especialmente A-1-b e A-2, inclusivamente A-2-4 e A-2-6, grupos que correspondem, respectivamente, a areias e areias siltosas ou argilosas. Os solos classificados nas classes A1 até A-2-5, possuem um comportamento excelente a bom na camada sob o pavimento, enquanto que os solos classificados em A-2-6 apresentam um comportamento regular.

Quanto às cascalheiras de cascalho ou burgau, com constituição quartzosa, elas formam afloramentos Quaternários em quantidade considerável na região, servindo o burgau, fundamentalmente, para enchimento na construção rodoviária, podendo ser utilizável como fonte de Quartzo (Inverno *et al*, 1993).

A salinicultura, verificada fundamentalmente no estuário do Sado, já teve a sua época áurea, estando actualmente em regressão, apesar de ser apoiada pela Reserva Natural, se a extracção se fizer de forma artesanal. Actualmente, verifica-se uma tendência para a reconversão das salinas para orizicultura e piscicultura.

São os calcários e os dolomitos Jurássicos, as rochas que apresentam maior volumetria e por isso representam as maiores reservas de material pétreo.

Manuppella e Moreira (1989), no seu trabalho sobre "Calcários e dolomitos da área de Melides – Santiago do Cacém", avançam com os seguintes valores proporcionados pelo cálculo de reservas das rochas carbonatadas estudadas:

Calcário de Deixa-o-Resto (Malm) – 62 milhões m^3;

Calcário do Rodeado e Monte Branco (Dogger) – 128 milhões m^3;

Dolomito da Fateota e Santa Cruz (Lias) – 82 milhões m^3;

Dolomito em plaquetas (Lias) – 16 milhões m^3;

Os dolomitos ou dolomias possuem um leque bastante grande de aplicações, podendo ser utilizados na indústria química, em fornos de cimento, na indústria siderúrgica, como refractários dolomíticos, constituindo o revestimento dos convertidores e dos fornos eléctricos, nos processos de produção de aço, quer na forma de tijolos, sinterizados ou não, ou como argamassas.

A utilização de materiais refractários produzidos a partir da dolomite, requerem que esta matéria-prima possua elevados graus de pureza. Após calcinação, o peso da rocha reduz-se para metade, por força da libertação do CO_2, durante a decomposição dos carbonatos, o que proporciona um aumento da concentração de impurezas não voláteis, tais como a sílica, a alumina e o óxido de ferro. O processo de calcinação, se for efectuado com recurso a combustíveis sólidos, também ele altera a composição química do produto final, devido a contaminação pelas cinzas do combustível. Assim, para que se mantenha um elevado poder de refractaridade, é necessário que a rocha original possua baixos teores de sílica e de impurezas do tipo R_2O_3 (R = Fe, Al, etc).

A dureza e a porosidade da rocha, são altamente condicionadores, quer no processo de moagem, quer no processo de calcinação, visto que neste último caso, a matéria-prima, pode conduzir por abrasão, à formação de uma percentagem excessiva de finos. A própria hidratação do refractário, conduz à sua prematura desagregação e à inevitável destruição

do revestimento onde tenha sido aplicado, pela transformação em hidróxidos dos grãos de óxido de cálcio e óxido de magnésio resultantes da calcinação dos carbonatos.

Um estudo conjunto, realizado pelo Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e pela Empresa SECLA, das Caldas da Rainha (1984), sobre a hidratação de calcários dolomíticos provenientes do Anticlinal da Lagoa do Furadouro, na Serra de Aire (D1) e da colina da Fateota, no Concelho de Santiago do Cacém (D2), revelou, que apesar da semelhança mineralógica e química, o valor da massa específica aparente da amostra D1 era de 2,32 g/cm^3 e o valor da amostra D2 era de 2,71g/cm^3. Também os valores da porosidade aparente variavam muito, sendo 1,6 % e 3,0%, respectivamente. Estes parâmetros, aparentemente foram cruciais nos resultados finais, no que concerne à velocidade de hidratação, após calcinação a temperaturas superiores a 1000 °C, tendo-se verificado que os calcários dolomíticos de Santiago do Cacém apresentam maior resistência à hidratação, apresentando ainda um maior patamar de sinterização, do que os calcários dolomíticos da Serra de Aire.

A Dolomite pode ainda ser utilizada como carga nas indústrias de plásticos, borracha, detergentes, papel, alimentos, cosmética, carpetes, melhorando ainda a estabilidade mecânica dos produtos reduzindo a retracção, aumentando o grau de brancura e a resistência à degradação e à absorção de óleo e de água (Velho, J. *et al.* 1998). As suas características permitem ainda a sua utilização na indústria vidreira, onde um dos seus papéis é aumentar a resistência do vidro aos choques térmicos. Segundo Manuppella e Moreira (1989) os dolomitos de Santiago do Cacém, são aconselhados, somente, para o fabrico de garrafaria. Outras aplicações incluem a agricultura, onde podem actuar na calagem de solos e como fonte de cálcio e magnésio, ainda na produção de magnésio metálico, no fabrico de aço e na construção civil. Esta última aplicação prevê o uso da dolomia no fabrico do cimento Portland, em agregados para misturas betuminosas e como carga para asfalto, no entanto é requisito necessário que a dolomia possua baixos teores de argila e outras impurezas. Os dolomitos de carácter laminado, mostram regularmente valores satisfatórios no que se refere ao desgaste, mas o índice de alongamento torna-os pouco aconselháveis para agregados (Teixeira et al, 1978).

Segundo Horta da Silva e Fraga (1977), num relatório do Gabinete da Área de Sines, sobre a utilização de inertes dolomíticos para a produção de betão – cimento, desaconselham o seu uso, visto apresentarem valores de tensões de rotura e de desgaste inferiores a outras rochas existentes na zona, nomeadamente os calcários de Deixa-o-Resto

e os gabro-dioritos da pedreira do Porto de Sines. No Quadro VI apresentam-se os valores destes dois parâmetros para as três rochas em causa, concluindo-se, ainda assim, que os calcários dolomíticos, possuem valores aceites no Regulamento de Betões de Ligantes Hidráulicos. De qualquer forma, no caso particular dos calcários dolomíticos, o seu uso no fabrico do betão – cimento, como inerte, deve ser limitado, pelo facto de influenciar o comportamento do betão, devido à presença de álcalis no cimento, que reagindo com a dolomite, causam a regeneração de NaOH, provocando a degradação contínua do betão.

Quadro VI - Valores de tensão de rotura e de desgaste de calcários oolíticos, calcários dolomíticos e gabro –dioritos

Tipo Litológico	**Tensão de Rotura (Kgf/cm^2)**	**Desgaste (%)**
Calcário oolítico (Deixa-o-Resto)	1120 – 1456	25 - 27
Calcário dolomítico (Santiago do Cacém)	1000	22 – 36
Gabro-Diorito (Sines)	1600 – 1938	17 – 20

Os calcários, devido às suas propriedades físicas e químicas são, actualmente, das matérias-primas mais versáteis e mais utilizadas num maior número de indústrias, permitindo uma variedade imensa de aplicações, nomeadamente na construção civil e obras públicas, quer como inertes, quer como cal incorporando argamassas e ainda no fabrico de cimento, misturas betuminosas para construção rodoviária, tijolos sílico-calcários e betões celulares, isolantes e leves. Graças às suas propriedades podem ainda ser utilizados na siderurgia e fundição, na indústria química, onde se destaca a fabricação de produtos orgânicos de síntese, de carboneto de cálcio, de hipoclorito de cálcio e de carbonato de sódio (Velho, J. *et al.* 1998). A sua aplicação estende-se à agricultura, na correcção de solos ácidos, na preparação de adubos, sulfatagem e alimentação animal, como fonte de cálcio.

O tratamento de águas e resíduos industriais, também utilizam cal, quer para o tratamento de águas ácidas, quer para a eliminação de bicarbonatos e sulfatos e neutralização de dióxido de carbono, bem como para desulfurização de gás sulfuroso emitido pelas centrais térmicas.

Por fim, as indústrias do vidro e do papel, também elas incorporam carbonato de cálcio, ou derivados na fabricação dos seus produtos. Na indústria vidreira a utilização de calcário serve para aumentar as resistências à água e química e na indústria do papel, o

carbonato de cálcio natural (CNN) funciona como "filler" ou carga, melhorando o grau de brancura e a receptividade de tinta.

Como já foi referido, os calcários do Monte Branco, datados do Caloviano, já foram sujeitos a extracção, com vista ao fabrico de cal, daí provavelmente a atribuição do nome de Fornos de Silha, ao lugar onde estes calcários afloram.

Relativamente às rochas calcárias de Deixa-o-Resto e das ocorrências a Sul da Badoca, elas possuem reservas consideráveis e as suas características petrográficas, que revelam calcários compactos do tipo oolítico, de cor branca e amarelada, proporcionam características mecânicas favoráveis às suas utilizações no fabrico de cimento, como tout-venant, como agregados em betão e em misturas betuminosas tais como macadame e "binder".

As argilas afloram pontualmente sem, no entanto, representarem grandes jazidas de boa qualidade. No entanto é provável que hajam recursos significativos, particularmente na formação do Grés de Silves, carecendo porém, de uma investigação cuidada.

Na zona de Sines, as rochas diorítico-gábricas da Pedreira do Porto (Monte Chãos) são exploradas como inerte, com vista à sua aplicação nas obras do porto daquela cidade, bem como na construção rodoviária. De facto, as condições geológicas do maciço e as características petrográficas dos dioritos e gabros satisfazem os requisitos das normalizações para os mesmos fins que as rochas calcárias de Deixa-o-Resto, e ainda para agregados de betão betuminoso para tapetes, balastro e enrocamentos marítimos.

Há notícia de pequenas pedreiras de grauvaque, exploradas na Formação de Mira, porém encontrando-se desactivadas.

No que diz respeito a minérios metálicos, há registos de ocorrências em todo o Concelho, apresentando-se no Quadro VII, as concessões mineiras existentes no Concelho de Santiago do Cacém em 1983, apesar de, actualmente, não se encontrar em actividade nenhuma unidade extractiva de minérios metálicos.

Quadro VII - Concessões mineiras existentes no Concelho de Santiago do Cacém em 1983

Nome	Freguesia	Substância Extraída
Casa Velha	Cercal	Bário
Cerro da Fonte Santa de Cima	Cercal	Ferro
Cerro das Pedras das Maroteiras	Cercal	Ferro, Manganés
Fonte Santa de Baixo	Cercal	Ferro, Manganés
Herdade da Mandurelha	Cercal	Ferro, Manganés
Serra do Lagar da Bela Vista	Cercal	Ferro, Manganés
Serra da Mina	Cercal	Ferro
Serra do Rosalgar	Cercal	Ferro
Serra das Tulhas	Cercal	Ferro
Toca do Mocho	Cercal	Ferro
Cabecinha de Martinel	S. Francisco da Serra	Manganés
Saramaga	S. Francisco da Serra	Manganés
Ademas de Cima	Santa Cruz	Cobre
Casa Telhada do Meio	Santa Cruz	Cobre
Fateota	Santiago do Cacém	Cobre
Fontaínhas	Santiago do Cacém	Cobre

Adaptado do Plano Director Municipal

Relativamente aos minérios metálicos, há a considerar antigas explorações de cobre, no Monte da Medronheira, no Barranco Alto de Cima e ESSE, junto à Fateota, onde ocorrem Malaquite, Azurite, Cuprite e mais raramente Calcocite, nas formações Triásicas.

Na Notícia Explicativa da Folha 42-C, de Santiago do Cacém, é feita ainda referência a ocorrências de Titânio, na praia de S. Torpes, associada a Ilmenite e Titano-magnetite.

Os jazigos de Pirite integrando a faixa Piritosa Ibérica, são concentrações estratiformes de sulfuretos polimetálicos, onde se fazem representar também a Calcopirite, a Galena e a Blenda. A Mina de Aljustrel, durante longos anos foi sujeita, somente, a trabalhos de manutenção, não se tendo realizado extracção de minérios. Foi, no entanto, uma das principais minas da Faixa Piritosa, onde os sulfuretos eram explorados com vista à produção de enxofre, tendo-se observado a sua reabertura e início da extracção em 2006.

As minas do Lousal, Caveira, S. Domingos, Chança e Montinho, também foram unidades produtivas de Pirite, encontrando-se todas elas encerradas há já longos anos.

Actualmente, realizam-se estudos, no sentido da reconversão da Mina do Lousal, em museu mineiro, estando em marcha um projecto no valor superior a um milhão de contos, para a musealização da aldeia mineira do Lousal, decorrendo para isso uma

cooperação entre a Câmara Municipal de Grândola e a região de Kreis Neuss, região mineira na Renânia – Alemanha.

Na Notícia Explicativa da Folha 7 (Carta Geológica à escala 1:200000), é feita ainda referência à jazida do Salgadinho, na zona do Cercal, correspondendo a uma mineralização disseminada em vénulas de Quartzo com Calcopirite, tipo «stockwerk», no seio de tufos ácidos com forte alteração hidrotermal quartzo-sericítica.

Relativamente aos jazigos de ferro, manganés e Barite, eles estão concentrados na região mineira de Cercal-Odemira, correspondendo a uma faixa com largura média estimada em 10 Km, orientação N-S e extensão de 50 Km, abarcando uma zona que do Norte do Cercal, se estende até às proximidades de Odeceixe. Os jazigos mais importantes, em termos de reservas certas e reservas prováveis, são os da Serra da Mina e da Serra do Rosalgar, apresentando teores médios de 40 % de Fe e 10 % de Mn. Estes jazigos ocorrem em filões hidrotermais com Quartzo e óxidos, instalados em fracturas que cortam o Complexo Vulcano-Silicioso do Cercal. O cortejo mineralógico inclui ainda Siderite manganesífera, Barite, Lepidocrocite, Pirolusite, Goethite, Hematite, Psilomelana e Stilpnosiderite (Notícia Explicativa, Folha 7, 1984).

Quando ainda em laboração, teve lugar a reconversão da extracção de Fe e Mn, para a extracção de Barite que figurava inicialmente como mineral acessório. Actualmente a mina encontra-se encerrada.

Ainda no Complexo Vulcano-Silicioso do Cercal, há ocorrências de cobre, chumbo e zinco, em filões hidrotermais de Quartzo, com Galena argentífera, Blenda, Calcopirite, Pirite e carbonatos de Fe e Mn (Notícia Explicativa, Folha 7, 1984).

Tal como é observável na Figura 6, constata-se que no Concelho de Santiago do Cacém os únicos recursos em exploração são o calcário, particularmente em Deixa-o-Resto e areias comuns, destinada exclusivamente para a construção civil e obras públicas.

A referência à mina do Cercal e à extracção de ferro e manganés, como se estivesse em laboração, está desactualizada, visto a mina se encontrar actualmente inactiva.

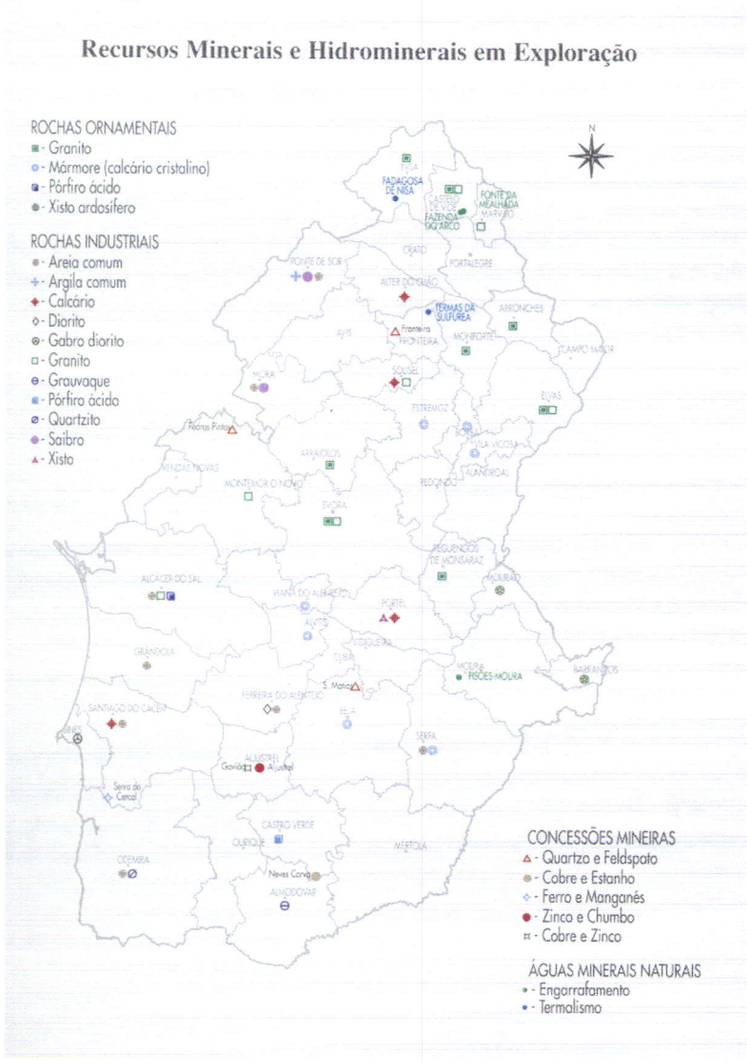


Fig. 6 - Distribuição de recursos minerais e hidrominerais da Região Alentejo
Fonte: IGM; Indústria Extractiva. Edição Especial 2000

Capítulo 3

3.1. Sistemática dos Minerais Argilosos

Os minerais argilosos são os componentes fundamentais das argilas, que, como se sabe, têm também na sua constituição uma componente de minerais não argilosos, e ainda uma fracção maior ou menor de compostos orgânicos e inorgânicos criptocristalinos e amorfos. Os minerais argilosos também estão presentes na composição mineralógica de muitos outros materiais geológicos, normalmente com uma contribuição acessória.

São os minerais argilosos, aqueles que conferem plasticidade à argila, ou a uma determinada rocha com componente significativa de argila, depois de sujeita a cominuição, sendo também responsáveis pelo seu endurecimento após secagem e cozedura.

A complexidade, a heterogeneidade e o dinamismo constitucional das argilas e dos seus minerais argilosos, foi bem descrito por Millot (1989), na conferência de abertura da IXth International Clay Conference, de Strasbourg, tendo proferido as seguintes palavras: "*Uma argila, mesmo monominerálica que seja, é uma população de partículas distintas (no que respeita à composição e ao tamanho); cada partícula é ela mesma uma população de microdomínios; quando muda o ambiente em que se encontre, cada microdomínio muda igualmente e, consequentemente, a partícula também muda caminhando com ritmo próprio para um novo equilíbrio termodinâmico; a dinâmica das populações também se aplica às argilas*".

Também Gomes (1988), afirma que cada partícula individual duma argila é uma entidade muito própria, mas que a argila, conjunto de partículas, possui características semelhantes a uma floresta ou a uma urbe, onde respectivamente se encontram árvores de espécies e tamanhos distintos, ou edifícios com diferentes arquitecturas e também de dimensões variadas.

A natureza cristalina dos minerais argilosos, bem como as suas composições químicas, só passaram a ser conhecidas a partir da segunda metade do Sec. XIX, com o contributo da descoberta dos raios X, por Röentgen em 1895 e a sua aplicação por Laue em 1912.

Os conceitos gerais sobre a estrutura dos minerais argilosos, tiveram particular desenvolvimento nos anos trinta e quarenta do Sec. XX, através das obras de Grüner sobre a Caulinite, de Handrik sobre a Caulinite e a Haloysite, de Hofmann, Endel e Wilm, Marshall e Handrik sobre a Montmorilonite e de Jackson e West sobre a Moscovite, os quais partiram dos princípios clássicos de Pauling sobre a estrutura dos silicatos.

De facto, a cristaloquímica dos minerais argilosos, passou a ser mais conhecida, com a utilização da difracção de raios X, essencialmente em função do valor medido para a reflexão basal (001), permitindo a classificação e a distribuição dos diferentes grupos de minerais argilosos, bem como a interpretação das suas principais propriedades, tais como: plasticidade, viscosidade, refractaridade, adsorção, absorção e capacidade de troca iónica.

Os minerais argilosos pertencem ao grupo dos Filossilicatos, essencialmente aluminossilicatos hidratados, sendo formados fundamentalmente, pelos seguintes elementos químicos: oxigénio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio, hidrogénio, cálcio e sódio, no estado iónico. Estes elementos assemelham-se a pequenas esferas que se dispõem em modelos estruturais tridimensionais, apresentando ainda uma característica típica dos Filossilicatos, reflectida num desenvolvimento marcadamente bidimensional, patente nas estruturas dos minerais argilosos cristalinos que se apresentam com hábitos cristalinos lamelares ou fibrosos (Gomes, 2002).

Esta distribuição espacial dos elementos químicos, atrás referidos, permite criar sete modelos estruturais diferentes, contando com mais um oitavo que diz respeito aos minerais argilosos interestratificados.

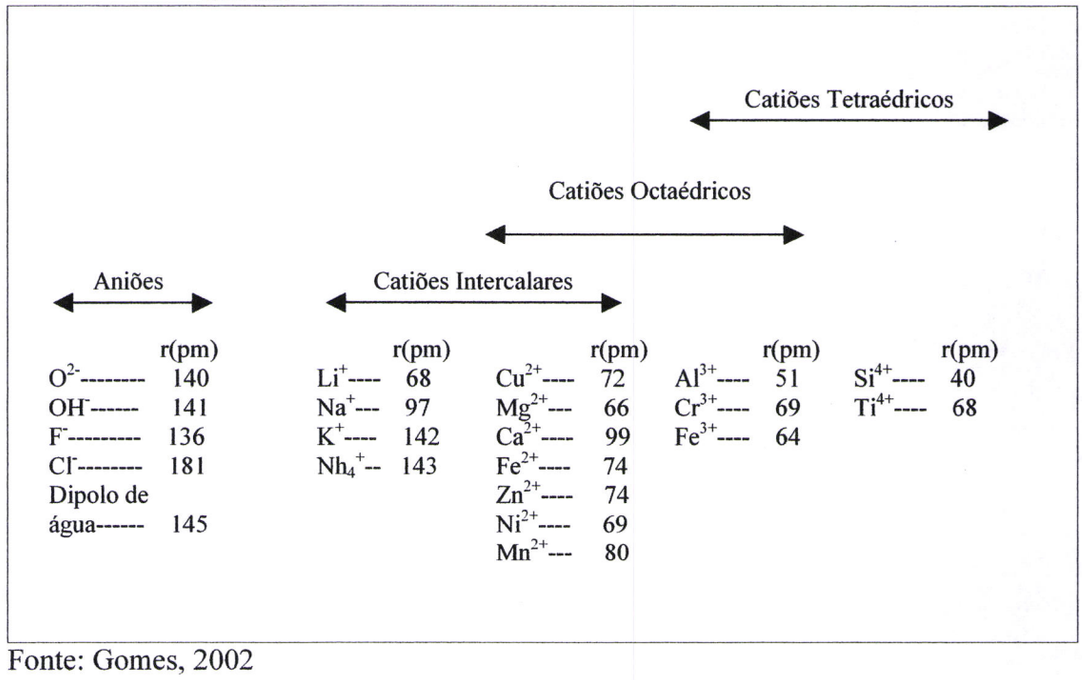
Estes elementos químicos, referidos sob a forma iónica, representam as unidades mais elementares construtoras dos minerais de argila, sendo os responsáveis pelas substituições atómicas isomórficas, característica determinante para a grande diversidade de espécies minerais argilosas (actualmente cerca de 50) existentes em cada grupo ou modelo estrutural.

As substituições isomórficas entre elementos são condicionadas por uma série de parâmetros, tais como a semelhança de raios iónicos, de cargas eléctricas e números de coordenação.

No Quadro VIII, extraído de Gomes (2002) estão representados os catiões e aniões que mais facilmente se podem substituir entre si, bem como os respectivos raios iónicos em picómetros (1pm = 10^{-12}m) e as posições estruturais que podem ocupar.

Esta característica típica dos minerais argilosos, de possuírem uma elevada capacidade de promoverem substituições atómicas isomórficas, leva a que os minerais argilosos possuam na sua globalidade cargas eléctricas negativas. Tal facto, deve-se em grande parte a aspectos genéticos, relacionados com os ambientes de formação, normalmente de grande instabilidade, e associados às interfaces da crusta terrestre: terra, água, atmosfera e biosfera.

Quadro VIII – Catiões e aniões formadores dos minerais argilosos e respectivos raios iónicos



Fonte: Gomes, 2002

Segundo Gomes (2002) os átomos das espécies atrás referidas, sob a forma de iões são os componentes básicos estruturais dos minerais argilosos, seguindo-se-lhes em termos de complexidade os planos atómicos ou estruturais, as folhas estruturais, as camadas estruturais e a unidade estrutural.

Os planos atómicos são formados pelos átomos que se dispõem complanarmente na estrutura do mineral argiloso. As folhas estruturais são agrupamentos de átomos pertencentes a vários planos atómicos, constituindo configurações poliédricas que podem ser tetraedros ou octaedros que, quando associadas constituem folhas tetraédricas ou folhas octaédricas.

O tetraedro SiO_4^{4-}, é a unidade estrutural basilar de todos os silicatos, possuindo um catião de silício (Si^{4+}), com coordenação 4, ou tetraédrica, que ocupa a posição central, podendo em certos casos ser substituído parcialmente por Al ou Fe. Os vértices deste poliedro são ocupados por iões de oxigénio (O^{2-}). Os tetraedros unem-se entre si, formando a folha estrutural tetraédrica, através dos oxigénios posicionados nos vértices basais complanares, formando arranjos hexagonais bidimensionais, nos quais se verifica a relação Si:O = 2:5, daí o radical Si_2O_5, comum a todos os Filossilicatos. O quarto oxigénio, situado num vértice apical, será partilhado pela folha octaédrica.

Os octaedros, possuem na posição central, como catiões de coordenação seis ou octaédrica, Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} ou Fe^{2+}, sendo os vértices ocupados por oxigénios e/ou grupos hidroxilos. Quando a posição central é ocupada pelo catião Al^{3+}, denominam-se "octaedros de Gibbsite", quando essa posição é ocupada pelo catião Mg^{2+}, passam-se a chamar "octaedros de Brucite", $Mg_3(OH)_6$. Os octaedros unem-se entre si lateralmente, constituindo as folhas estruturais octaédricas

Aumentando o nível de complexidade estrutural, seguem-se as camadas estruturais, constituídas por agrupamentos de folhas estruturais, paralelas entre si, dispostas segundo os planos estruturais do tipo (001). A combinação de folhas estruturais, de forma repetitiva e periódica, juntamente com o espaçamento inter-camadas, quando existente, forma a unidade estrutural, que corresponderá à fórmula química unitária. A combinação de n unidades estruturais forma uma placa de mineral argiloso visível com o auxílio do microscópio.

A Figura 7, representa de forma esquemática as unidades estruturais descritas anteriormente.

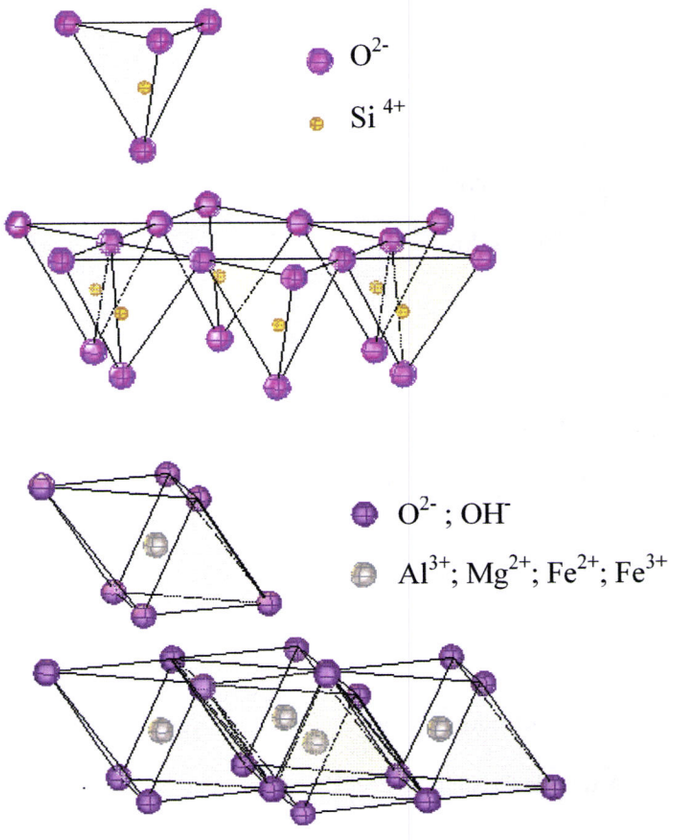


Fig. 7 - Representação esquemática das unidades tetraedro e octaedro e das folhas estruturais

Adaptado: Gomes, 2002

O número e a natureza das folhas estruturais, tetraédricas e octaédricas, existentes nas camadas estruturais e que, por sua vez compõem a unidade estrutural, determinam os três tipos estruturais básicos dos minerais argilosos: 1:1 ou T:O; 2:1 ou T:O:T; 2:1:1 ou T:O:T:O.

No Quadro IX, consta a sistemática actualmente aceite para os minerais argilosos.

Quadro IX – Sistemática dos minerais argilosos

Minerais Cristalinos com Estruturas em Camadas				
Tipo Estrutural	Grupo Estrutural (carga eléctrica / fórmula unitária)	Sub-grupo estrutural	Espécies mais comuns	
2:1	**Pirofilite-Talco (x~0)**	Trioctaédrico	Talco	$Mg_3SiO_4O_{10}(OH)_2$
		Dioctaédrico	Pirofilite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Esmectites (0,2<x<0,9)	Trioctaédrico	Saponite	$E^+_{0,33}Mg_3(SiAl)O(OH)_2.nH_2O$
			Hectorite	$E^+_{0,33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})SiO_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
			Stevensite	$2E^+_{2n,}Mg_{3-x}SiO_4O_{10}(OH)_2$
		Dioctaédrico	Montmorilonite	$E^+_{0,33}(Al_{1.}67Mg_{0.33})SiO_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
			Beidelite	$E^+_{0,33}\ Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2.nH_2O$
			Nontronite	$E^+_{0,33}Fe_2^{3+}(Si_{3.67}Al_{0.33})(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
	Vermiculites (0,6<x<0,9	Trioctaédrico	Vermiculite	$E^+_{0,86}(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
		Dioctaédrico	Vermiculite	$E^+_{0,86}\ Al_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$
	Micas (x~1)	Trioctaédrico	Flogopite	$KMg_3(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_2$
			biotita	$K(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Mn)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Dioctaédrico	Moscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
			Ilite	$K_x(Al,Mg)_2(Si_3Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ ... (x<1)
2:1:1	**Clorites (x variável)**	Trioctaédrico	Mg-Clorite (clinocloro)	$(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
			Fe-Clorite (chamosite)	$(Fe^{2+}{}_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
		Dioctaédrico	Al-Clorite (sudoite)	$(Mg_{3-x}Al_{2+x})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$
1:1	**Caulinite-Serpentina (x~0)**	Trioctaédrico	Mg-Serpentina (antigorite,crisotilo)	$Mg_3Si_2O_5(OH)$
			Fe-Serpentina (cronstedite)	$(Fe^{2+},Fe^{3+})(Si,Fe^{3+})O_5(OH)_4$
		Dioctaédrico	Caulinite,Dickite, Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Haloisite (10Å)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$
Minerais Cristalinos com Estruturas em Pseudocamadas				
			Sepiolite	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH_2)_4.8H2O$
			Palygorskite	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.4H2O$
Minerais com Baixa Cristalinidade ou não Cristalinos				
			Alofana	$1{\sim}2\ SiO_2.Al_2O_3.nH_2O$
			Imogolite	$1{\sim}1.5\ SiO_2.Al_2O_3\ .2{\sim}3H_2O$

Fonte: Gomes, 2002

Assim, por observação do quadro anterior, constata-se que os minerais argilosos são subdivididos em três classes gerais: a) minerais cristalinos com estrutura em camadas; b) minerais cristalinos em pseudocamadas ou estrutura fibrosa, entre os quais figuram somente a Sepiolite e a Paligorsquite, também conhecida por Atapulgite (designação comercial); c) minerais que apresentam baixa ou nenhuma cristalinidade, entre os quais figuram a Alofana e a Imogolite.

Quando cristais de minerais argilosos exibem diferentes tipos de camadas estruturais, correspondentes a minerais argilosos, está-se na presença de uma estrutura híbrida, denominada interestratificada. Os minerais interestratificados resultam de estados metaestáveis ou de transição, normalmente quando se dá a transformação de um mineral noutro, por exemplo por diagénese. Os interestratificados podem apresentar empilhamentos regulares quando as camadas estruturais distintas se repetem com

periodicidade; se tal não se verifica os interestratificados serão irregulares. São exemplos de minerais interestratificados os seguintes: Ilite-Vermiculite, Caulinite-Esmectite, Vermiculite-Montmorilonite, entre outros.

A maior parte dos minerais argilosos, possui estrutura lamelar, sendo subdivididos em função de características estruturais, tais como: a distância inter-camadas estruturais, ou espaçamento basal, o grau de substituição na camada octaédrica, a possibilidade dos espaços basais se expandirem por introdução de moléculas polares, como as da água, glicerol ou etilenoglicol, ou serem ocupados por catiões alcalinos ou alcalino-terrosos, muitas vezes solvatados, o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais do mesmo grupo e a carga eléctrica existente por unidade estrutural.

Os subgrupos dos minerais argilosos baseiam-se na população de catiões existentes na folha octaédrica pertencente à unidade estrutural. Assim, se 2/3 das unidades octaédricas da célula unitária tiverem como catiões centrais, catiões trivalentes, como o Al^{3+}, o mineral diz-se dioctaédrico; se as três unidades da célula unitária estiverem todas ocupadas por catiões bivalentes, como o Mg^{2+}, então o mineral diz-se trioctaédrico.

Os espaços existentes entre camadas estruturais também chamados espaços intercalares, são ocupados por certos catiões e/ou moléculas de água e isso reflecte-se nos valores característicos das unidades estruturais (camadas estruturais básicas + espaços intercalares ou intercamadas). Assim, os minerais argilosos do tipo 1:1 apresentam um espaçamento ligeiramente superior a 7 Å (Angstrom), para os do tipo 2:1 ronda os 10 Å e para os do tipo 2:1:1 é ligeiramente superior a 14 Å. No entanto, é de notar que estes espaçamentos podem variar ligeiramente, graças ao tipo de camada estrutural e aos catiões e moléculas de água que prevalecem nos espaços inter-camadas estruturais.

As ligações químicas que prevalecem nas regiões intercalares são de diferentes naturezas. Em minerais como o Talco e a Pirofilite prevalecem ligações do tipo O-O, enquanto na Caulinite, Antigorite e Clorite, as ligações são do tipo hidrogénio (OH-O). Na Haloisite de 10 Å, dá-se uma interacção molécula de H_2O-O; nas Esmectites e Vermiculites, verifica-se uma interacção entre o catião trocável – molécula de H_2O –O e, finalmente, nas Ilites prevalece a interacção do catião intercalar K^+ ou Na^+ - O.

Um elemento que representa um papel preponderante nas propriedades das argilas é a água, podendo, segundo Gomes (2002), estar presente nos minerais argilosos que são aluminossilicatos hidratados, sob três formas (Figura 8):

1- água higroscópica, ou humidade, ou água de adsorção, quando ocorre na forma livre à superfície das partículas, estando a elas ligadas por efeito de tensão superficial, não fazendo por isso parte da estrutura; evolui para baixa temperatura, inferior a 100 ºC, quando o mineral é aquecido à pressão normal;

2- água zeolítica, ou de absorção, ou de hidratação, sendo moléculas de H_2O que se encontram a solvatar certos catiões localizados nos espaços intercalares ou entre camadas estruturais, sendo responsáveis pela expansão de certos minerais argilosos como as Esmectites; é libertada por aquecimento a temperaturas entre 100ºC e 200 ºC, quando o mineral é aquecido à pressão normal;

3- água estrutural ou hidroxílica quando coordena catiões da folha octaédrica; é libertada a temperaturas altas, entre 400ºC e 800ºC, dependentes do mineral, quando este é aquecido à pressão normal; se a evolução deste tipo de água é completa a estrutura cristalina do mineral colapsa e amorfisa.

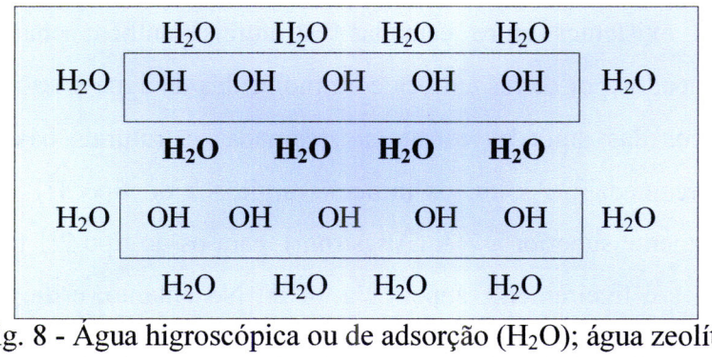


Fig. 8 - Água higroscópica ou de adsorção (H_2O); água zeolítica ou de absorção (**H_2O**); água estrutural ou hidroxílica (OH)
Fonte: Carvalho, 2005

3.2. Minerais Argilosos Cristalinos com Estrutura em Camadas

3.2.1. Grupo do Caulino – Serpentina

Na Figura 7 estão igualmente representados os tetraedros individuais de sílica e a folha tetraédrica de sílica típicos da Caulinite, na qual os tetraedros se associam em arranjos hexagonais; os octaedros individuais estão igualmente representados, podendo os iões Al, Fe ou Mg, ser os iões coordenados e, os octaedros associando-se formam a folha

octaédrica. Na Figura 9 está representada esquematicamente a estrutura cristalina, completa da Caulinite.

Relativamente à folha octaédrica, se apenas 2 entre os 3 iões coordenados possíveis, estiverem ocupados, os minerais argilosos em que tal aconteça pertencem ao subgrupo dioctaédrico do Caulino, e a fórmula química correspondente à célula unitária é representada por $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$; se na folha octaédrica estiverem ocupados todos os lugares dos tês iões coordenados possíveis, então os minerais argilosos em que tal aconteça pertencem ao subgrupo da Serpentina, com fórmula química correspondente à célula unitária representada por $Si_4Mg_6O_{10}(OH)_8$. A Caulinite, mineral argiloso essencial do Caulino, matéria-prima muito importante para a indústria cerâmica tem a seguinte composição química: $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, que em cerâmica se pode exprimir pela fórmula racional $2Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O$.

Percentualmente, a composição teórica da Caulinite compreende: SiO_2 – 46,54 %; Al_2O_3 – 39,59 %; H_2O – 13,96 %.

O espaçamento periódico ou espessura da camada estrutural básica dos minerais do grupo da Caulinite é aproximadamente de 7 Å, tal como está representado na Figura 9.

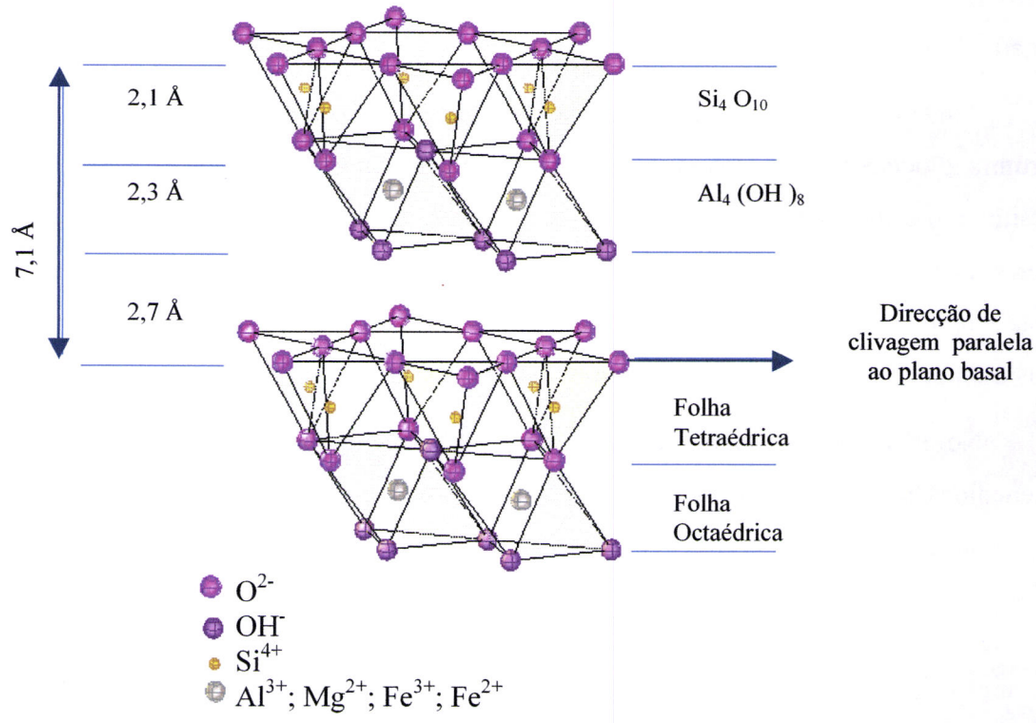


Fig. 9 - Representação esquemática da estrutura cristalina da Caulinite
Adaptado: Gomes, 2002

Segundo Gomes (2002), um cristal de Caulinite é constituído, em média, por 40 a 50 camadas estruturais, estando estes valores dependentes do grau de ordem-desordem estrutural da Caulinite. Microfotografias obtidas com microscópio electrónico de Caulinites de elevada ordem estrutural, mostram uma constituição em lamelas ou placas de perfil hexagonal, reflectindo um carácter pseudo-hexagonal da estrutura da Caulinite, conferido pelos arranjos típicos das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. Os cristais de Caulinite apresentam diâmetro médio entre 0,5 e 1μm, podendo ocorrer em cristais constituídos por lamelas individuais, ou em empilhamentos de lamelas, vulgarmente denominadas por "livros".

As variedades estruturalmente mais desordenadas da Caulinite são as mais abundantes, sendo as substituições isomórficas mais marcantes entre Al^{3+} por Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Mg^{2+}, apresentando ainda os seus cristais dimensões médias menores, maior superfície específica, maior capacidade de troca catiónica, maior plasticidade e maior viscosidade que as suas homólogas estruturalmente menos desordenadas.

Nos minerais do grupo da Caulinite a ligação entre camadas estruturais adjacentes é assegurada por ligações ou pontes de hidrogénio, uma vez que existe um plano de iões hidroxilos (OH^-) numa das faces da camada e um plano de iões oxigénio (O^{-2}) na outra camada, formando pares OH-O.

Ainda pertencendo ao subgrupo da Caulinite, e por isso também apresentando uma estrutura dioctaédrica, a Haloisite é outra espécie bastante frequente, caracterizada por possuir moléculas de água a separar as camadas estruturais, alojadas nos espaços intercalares, fazendo aumentar a espessura da camada estrutural básica para 10 Å. Os seus cristais apresentam-se geralmente sob a forma de tubos, ou mais raramente sob formas mais ou menos esféricas, onde as camadas estruturais têm um arranjo tipo cebola.

No subgrupo da Serpentina, as posições octaédricas da célula unitária estão preenchidas por Mg, formando por isso um subgrupo estrutural trioctaédrico, e onde a Antigorite e o Crisótilo são as espécies mais frequentes.

3.2.2. Grupo da Ilite ou das Micas Argilosas

A Ilite é o mineral argiloso mais abundante na crusta terrestre, continental e marinha, sendo dos minerais argilosos o mais frequente nas argilas. Apresenta algumas semelhanças químicas e estruturais com a Moscovite, contendo no entanto menos potássio e mais água.

Cada camada estrutural, do tipo 2:1, compreende duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica. Nos centros dos octaedros o ião coordenado pode ser Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} ou Mg^{2+}, levando à formação de composições próximas das micas trioctaédricas, como a Biotite (Fe^{2+} e Mg^{2+}) e a Flogopite (Mg^{2+}).

Nas folhas tetraédricas ocorrem substituições isomórficas, onde ¼ do Si^{4+} é substituído por Al^{3+}, levando a um desequilíbrio de cargas eléctricas, compensado pela introdução de iões K^+ e/ou Na^+ no espaço entre camadas adjacentes, permitindo a ligação electrostática entre elas. Mais raramente podem surgir como catiões intercalares o NH_4^+, o Ca^{2+} e o Fe^{3+}.

A composição química da unidade estrutural ou célula unitária da Ilite pode escrever-se da seguinte forma: $K_x\,(Al, Mg)_4\,(Si, Al)_8\,O_{20}\,(OH)_4\,.\,nH_2O$, com $x < 1$.

A Figura seguinte representa o modelo esquemático referente ao grupo da Ilite.

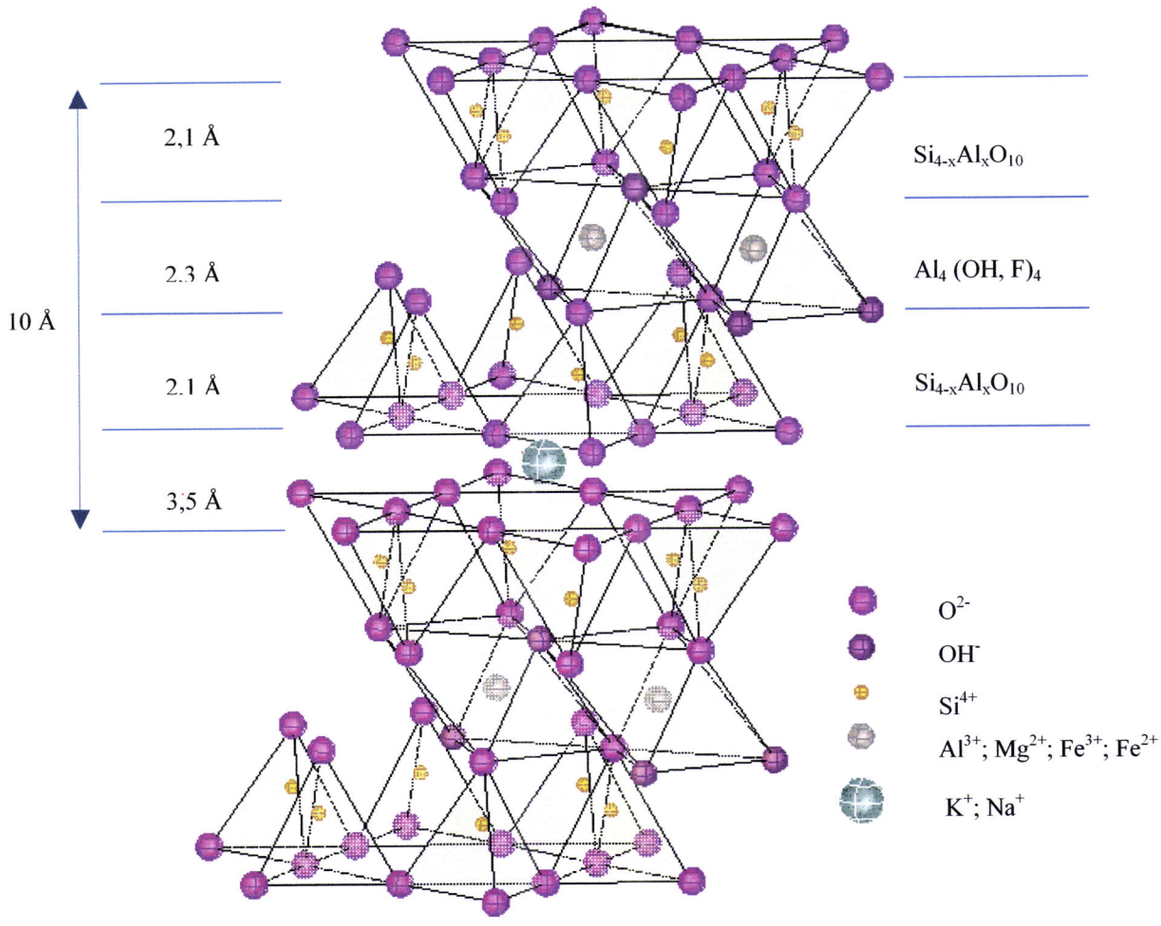


Fig. 10 - Representação esquemática das unidades estruturais da Ilite
Adaptado: Gomes, 2002

O espaçamento entre camadas estruturais consecutivas corresponde a 10 Å, e a observação ao microscópio electrónico dos cristais de Ilite revela lamelas de forma alongada e bordos geralmente irregulares, com diâmetros entre 0,1 e 2 μm.

Na Ilite ao ser aquecida, quando atinge temperaturas entre 100 e 150 ºC ocorre uma reacção endotérmica, correspondendo à perda de humidade, isto é, água fixada à superfície das partículas. Entre 500 e 600 ºC dá-se o primeiro estágio de desidroxilação, por aquecimento dos grupos OH pertencentes à folha octaédrica, seguindo-se o segundo estágio de desidroxilação a cerca de 900 ºC. A desidroxilação ao dar-se em dois estágios diferentes tem a ver com a energia de ligação entre os grupos OH e o Fe ou Mg, ou ainda o Al. Entre 900 e 1000 ºC ocorre uma reacção exotérmica correspondente à formação de Espinela, Corindo, etc.

3.2.3. Grupo da Montmorilonite – Saponite (Esmectites)

Este grupo também conhecido pelo grupo das Esmectites, deve o seu nome ao facto dos minerais possuírem uma estrutura esméctica ou lamelar, que reflecte uma ordem estrutural fundamentalmente bidimensional. As suas partículas apresentam-se sob a forma de finas lamelas rígidas de contornos irregulares, possuindo um diâmetro médio de 0,4 μm, aproximadamente.

O grupo das Esmectites compreende várias espécies distribuídas por dois subgrupos: o dioctaédrico que inclui a Montmorilonite (rica em Al e Mg), a Beidelite (rica em Al) e a Nontronite (rica em Fe); o trioctaédrico onde figuram a Saponite (rica em Mg e Al), Hectorite (rica em Mg e Li > 1% Li_2O), Mg e F (> 4%) e a Stevensite (rica em Mg).

A Montmorilonite, que entre as Esmectites é o mineral mais comum, possui uma estrutura do tipo 2:1, como a Ilite, onde duas folhas tetraédricas ensanduicham uma folha octaédrica. A diferença reside no facto do espaço entre duas camadas estruturais sobrepostas existirem catiões solvatados, isto é, os catiões de Ca, Mg ou Na, encontram-se rodeados por moléculas de água orientadas, podendo fazer variar a equidistância basal entre 12,5 e 15,5 Å. De facto, o espaçamento entre camadas estruturais adjacentes pode oscilar entre 10 e 17,5 Å, verificando-se o valor de 12,5 Å quando o catião intercalar é o Na^+ e 15,5 Å, quando o catião intercalar é o Mg^{2+}. No entanto, estes valores podem atingir cerca de 40 Å, no caso das Esmectites sódicas e líticas, nas quais os catiões intercalares são, respectivamente, o Na^+ou o Li^+, que devido aos baixos raios iónicos possuem forte poder de solvatação.

Esta característica confere a estes minerais a possibilidade de gelificarem quando se está na presença de um sistema Esmectite-água, voltando a fluir após agitação. Esta capacidade denominada tixotropia, torna-se particularmente interessante na aplicação como lamas de sondagens.

Por acção de certas substâncias orgânicas, como o etilenoglicol e o glicerol, quando introduzidas nos espaços intercamadas, produzem um aumento do espaçamento basal (001), estando obviamente dependentes da natureza do catião intercalar, evidenciando assim expansibilidade, comportamento tão característico dos minerais deste grupo. A introdução destas substâncias orgânicas é aliás um dos métodos mais frequentes de determinação semiquantitativa destes minerais argilosos, através da difracção de raios X, efectuada sob a

fracção argilosa (< 2 μm), baseando-se essencialmente nas características das reflexões basais (00l). Assim, a solvatação com etilenoglicol ou glicerol permite distinguir os minerais argilosos expansivos dos não expansivos e dentro dos expansivos permite distinguir, por exemplo, a Esmectite da Vermiculite (Gomes, 2002).

As ligações entre camadas estruturais adjacentes são de baixa energia, do tipo van der Waals, o que juntamente com o grau de substituições isomórficas permitem a fácil clivagem dos cristais de Montmorilonite em meio líquido.

Estruturalmente, a folha octaédrica possui normalmente como catiões coordenados o Al^{3+}, Mg^{2+} e ainda o Fe^{2+} e o Li^{+}. Na folha tetraédrica o silício ocupa o centro das respectivas unidades estruturais, podendo ocorrer substituições atómicas isomórficas, sendo o Si^{4+} substituído por Al^{3+}. No caso das Esmectites, a ocorrência de substituições atómicas isomórficos dá-se com maior incidência nas folhas octaédricas do que nas folhas tetraédricas, acontecendo o contrário nos minerais do grupo das Ilites. Esta grande capacidade de troca catiónica também difere de espécie para espécie, revelando-se superior nos termos sódicos, onde o valor da CTC se situa entre 90 – 120 meq/100g e ligeiramente inferior nos termos mais cálcicos, onde a CTC se fica entre 70 – 80 meq/100g.

A composição química teórica da unidade estrutural da Montmorilonite pode ser escrita da seguinte forma: $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4nH_2O$, variando consoante as substituições possíveis entre o silício e o alumínio, nas folhas tetraédricas, ou entre o alumínio, magnésio, cálcio, ferro, etc, nas folhas octaédricas.

A fórmula cristaloquímica geral, do grupo das Montmorilonites pode exprimir-se do seguinte modo:

$$(E^{+}_{x+y}, E^{2+}_{x+\frac{y}{2}})(Al, Fe^{3+})_{2-y}(Fe^{2+}, Mg)(Al_x, Si_{4-x}O_{10}(OH)_2.nH_2O$$

onde E^{+} corresponde a Na^{+} e mais raramente a K^{+} e E^{2+} corresponde a Ca^{2+} ou Mg^{2+}.

O comportamento térmico dos minerais do grupo das Esmectites revela que, para temperaturas inferiores a 120 ºC dá-se a libertação de águas higroscópicas ou de adsorção, entre 120 e 250 ºC, desencadeia-se uma reacção endotérmica de que resulta a libertação de água zeolítica, que estava solvatando os catiões intercalares. Finalmente a libertação de água estrutural, isto é, a desidoxilação das Esmectites inicia-se por volta de 700 ºC, evoluindo grande parte da água de constituição, seguindo-se um segundo estágio entre 850

e 900 ºC, correspondendo à libertação dos últimos hidroxilos e, com isso, verifica-se o colapso de toda a estrutura.

3.2.4. Grupo da Clorite

A Clorite, foi inicialmente conhecida como mineral constituinte de rochas ígneas e metamórficas, tendo a sua identificação como mineral argiloso constituinte de sedimentos, solos e rochas sedimentares, ocorrido por meados do século XX.

A Clorite argilosa resulta da alteração física de rochas ígneas e metamórficas ou da transformação a partir de silicatos ferromagnesianos (caso da Biotite), ou ainda de outros minerais argilosos como, por exemplo, as Esmectites.

As Clorites são minerais micáceos com estrutura trioctaédrica do tipo 2:1:1 (Te:Oc:Te – Oc), diferindo das micas trioctaédricas, por conterem entre cada camada 2:1 (Te:Oc:Te), uma folha octaédrica, do tipo Brucite, onde o catião coordenado é em geral do tipo Mg^{2+}, podendo no entanto ser permutável pelo Fe^{2+}, Al^{3+} e com menos frequência pelo Li^{+}. A ligação entre camadas estruturais adjacentes é garantida pela presença de catiões hidratados Mg, Al, Fe e Li, sendo o espaçamento basal na ordem dos 14,3 Å.

O grupo das Clorites inclui o subgrupo das Clorites dioctaédricas e o subgrupo das Clorites trioctaédricas, sendo estas últimas mais frequentes.

As espécies trioctaédricas mais vulgares são o Clinocloro, rico em Mg, e a Chamosite, rica em Fe. Nas Clorites dioctaédricas como a Sudoíte a camada micácea é do tipo Moscovite. A Cookeite, sendo outra espécie dioctaédrica, possui um carácter misto, onde apresentam combinações de camadas estruturais dioctaédricas e intercamadas estruturais de hidróxidos trioctaédricos.

A composição química da unidade estrutural da Clorite mais vulgar, pode ser escrita do seguinte modo: $(Mg, Fe, Al)_{12}$ $(Si, Al)_8$ O_{20} $(OH)_{16}$.

As Clorites argilosas, quando aquecidas, revelam uma perda de água higroscópica entre 100 e 150 ºC. A desoxidrilação da camada de Brucite intercalar, dá-se entre 450 e 500 ºC para as Clorites férricas e entre 600 e 650 ºC para as Clorites magnesianas.

No intervalo entre 800 e 900 ºC dá-se a destruição das camadas do tipo 2:1, o que antecede um acidente exotérmico desencadeado pela recristalização, com formação de Olivina e, ocasionalmente, de Espinela (Carvalho, 2005).

3.2.5. Grupo da Vermiculite

O termo Vermiculite deriva do facto da espécie macroscópica, quando aquecida, proporcionar crepitação e exfoliação, o que faz com que os seus cristais aparentem pequenos vermes.

As Vermiculites argilosas, também elas compreendem espécies pertencentes ao subgrupo estrutural dioctaédrico, estando nele incluído as Vermculites mais aluminosas, e outras pertencentes ao subgrupo trioctaédrico, dele fazendo parte as Vermiculites mais magnesianas.

Estruturalmente, as Vermiculites possuem camadas estruturais típicas das micas trioctaédricas separadas por moléculas de água estruturadas complanarmente àquelas camadas e solvatando alguns catiões trocáveis, nomeadamente o Mg^{2+}.

O grau de solvatação do catião de troca possui um papel preponderante no espaçamento entre camadas estruturais sucessivas, podendo variar entre 10 Å e 15 Å.

Nestes minerais de argila, a ligação entre camadas apresenta-se mais fraca do que nas micas e Clorites, mas mais forte do que nas Esmectites.

A composição química da unidade estrutural é representada do seguinte modo: $E^{+}(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+})_6 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_4 . nH_2O$, onde E^{+} refere-se ao catião de troca, que normalmente é o Mg.

A Vermiculite quando sujeita a aquecimento, demonstra um conjunto de acidentes endotérmicos entre 150 e 250 ºC e uma sucessão de inflexões endo e exotérmicas entre 750 e 850 ºC, a última das quais devida à formação de Enstatite (Carvalho, 2005). Na realidade, após a libertação da água estrutural ou coordenada, que pode ocorrer por volta dos 500 ºC, a Vermiculite pode rehidratar se estiver em condições favoráveis de humidade. A perda brusca desta água, produz a exfoliação da Vermiculite, conferindo-lhe propriedades óptimas para a sua aplicação como material isolador.

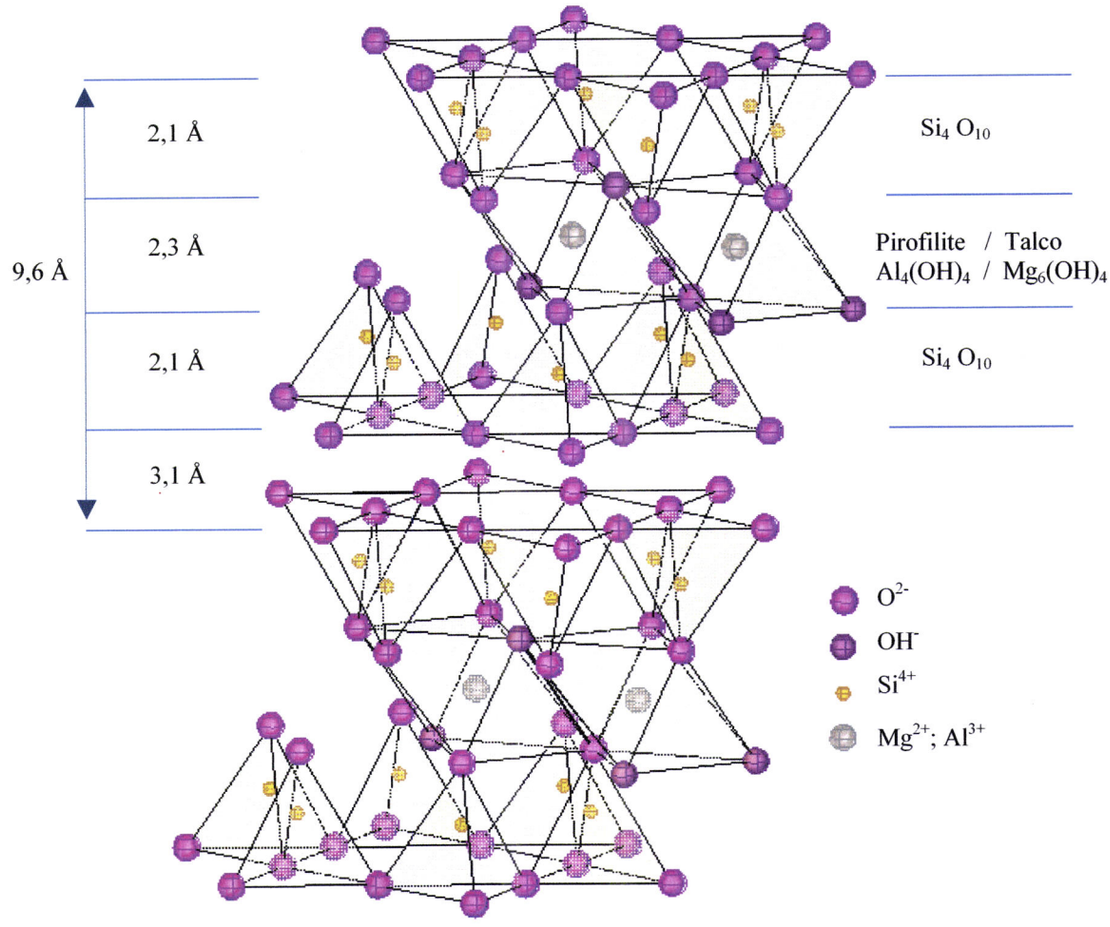
3.2.6. Grupo da Pirofilite – Talco

Os minerais deste grupo são relativamente pouco frequentes em argilas, resultando fundamentalmente de processos hidrotermais e epimetamórficos. O Talco pode resultar de processos pedogenéticos, figurando em solos e perfis de meteorização.

Ao contrário dos outros minerais argilosos, os minerais deste grupo são caracterizados por grande estabilidade estrutural e química, devendo-se ao facto das suas células unitárias possuírem carga eléctrica nula (x = 0) e à ausência de substituições atómicas isomórficas.

O arranjo das suas camadas é do tipo 2:1 ou T:O:T, onde uma folha octaédrica é ensanduichada entre duas folhas tetraédricas. O subgrupo dioctaédrico inclui a Pirofilite, cuja fórmula química pode ser expressa da seguinte forma: $Al_4(OH)_4Si_8O_{10}$. O Talco faz parte do subgrupo trioctaédrico, com representação da sua fórmula química do seguinte modo: $Mg_4(OH)_4Si_8O_{20}$.

O modelo estrutural do Talco e da Pirofilite estão representados na Figura 11.



Fig, 11 - Modelo estrutural da Pirofilite e do Talco
Adaptado: Gomes, 2002

3.3. Minerais Argilosos Cristalinos com Estrutura em Pseudocamadas (Fitas)

3.3.1. Grupo da Palygorskite – Sepiolite

A Palygorskite e a Sepiolite são constituídas por folhas de pequena largura, conferindo-lhes um aspecto fibroso e, apesar de serem aluminossilicatos hidratados, possuem modelos estruturais bastante diferentes das dos minerais com estrutura em camadas.

A Palygorskite exibe um aspecto asbestiforme, quer microscopicamente, quer macroscopicamente, tendo mesmo sido admitido que fosse asbesto, a Palygorskite

existente em Palygorsk, nos Urais, Rússia, de onde é explorada e onde os antigos mineralogistas denominavam de couro, lã ou cortiça da montanha.

A Sepiolite deriva do grego *sepion* que significa osso de choco, graças à semelhança no peso e na porosidade entre o mineral e aquela cartilagem.

As equidistâncias basais na Palygorskite e na Sepiolite correspondem respectivamente a 10,4 Å e 12,1 Å, evidenciando boa exfoliação segundo os planos estruturais (011).

As unidades estruturais destes dois minerais argilosos evidenciam folhas estruturais tetraédricas contínuas bidimensionalmente, mas folhas octaédricas descontínuas. As estruturas são constituídas por fitas do tipo 2:1 ou T:O:T, onde duas fitas unem-se entre si através de tetraedros de SiO_4, partilhando oxigénios comuns, e formando segmentos com o vértice apical ora para cima, ora para baixo, tal como é visível no esquema da Figura 12.

Entre cada segmento contínuo de tetraedros situam-se cadeias octaédricas incompletas de Gibbsite ou Brucite. Os espaços vazios orientados segundo o eixo dos x e, com dimensões 3,7 Å x 10,6 Å na Sepiolite, e 3,7 Å x 6,4 Å, na Palygorskite, são preenchidos por moléculas de água, do tipo zeolítico. Quando esta água é removida por aquecimento, estes minerais adquirem capacidades absorventes, o que os torna particularmente interessantes em determinadas aplicações industriais, nomeadamente na utilização como absorventes.

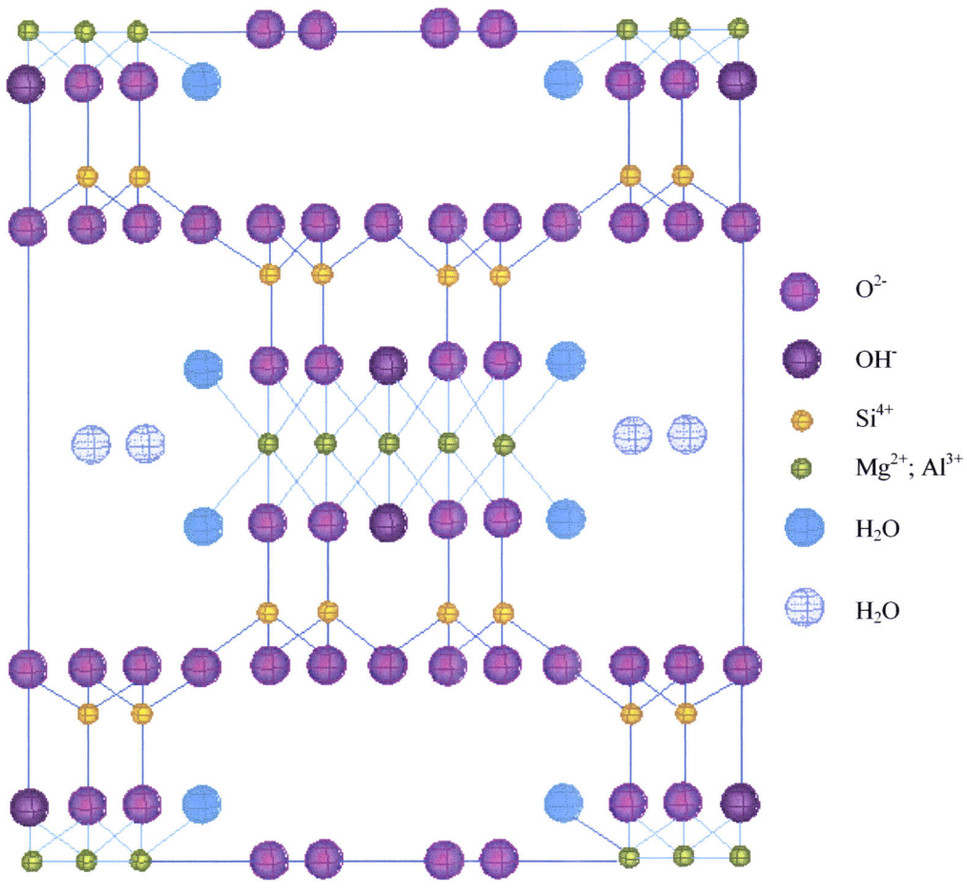


Fig. 12 - Modelo estrutural da Palygorskite e da Sepiolite
Adapatado: Gomes, 1988

Relativamente à fórmula química da Palygorskite, várias têm sido as propostas. Segundo W. F. Bradley (1940) a fórmula química correspondente à unidade estrutural da Palygorskite é a seguinte: $Si_8\ O_{20}\ Mg_5\ (OH)_2\ .\ (OH_2)_4\ .\ 4H_2O$. A proposta de B. Velde (1992), contempla a existência das substituições atómicas isomórficas que ocorrem no edifício estrutural, onde parte do Mg das folhas octaédricas e parte do Si das folhas tetraédricas, poderem ambos serem substituídos por Al e Fe, tomando a fórmula o seguinte aspecto: $(R^{2+}, R^{3+})_8(Si^{4+},R^{3+})_5O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.M^+(H_2O)_4$, onde R^{2+} representa o Mg^{2+} e o Fe^{2+}, R^{3+} representa os Al^{3+} e o Fe^{3+} e M^+ representa um catião monovalente. A fórmula contempla igualmente os três tipos de água existente no mineral: a água de constituição ou estrutural, $(OH)_2$, representada pelos hidroxilos que se encontram fortemente ligados aos catiões octaédricos, sendo que a sua eliminação causa o colapso da estrutura cristalina; a água de ligação ou de coordenação, $(OH_2)_4$, representada pelas moléculas de que, de um e doutro lado completam e terminam as folhas octaédricas, estando um pouco mais ligada

aos catiões octaédricos, sendo necessária temperatura superior ao da água livre, para se obter a sua eliminação; e a água zeolítica, H_2O, que solvata os catiões de troca, mas não se encontra ligada quimicamente aos catiões octaédricos, preenchendo os canais vazios da cadeia e que é facilmente removível a baixa temperatura, daí a denominação de água livre.

Durante o aquecimento da Paligorskite, obtém-se uma primeira reacção endotérmica por volta de 200 ºC, dando-se a libertação da água zeolítica, entre 300 e 550ºC dá-se a segunda reacção endotérmica coincidindo com a libertação da água de coordenação, a 800 ºC desencadeia-se a desoxidrilação da estrutura, seguindo-se uma reacção exotérmica devido à formação da Clinoenstatite, Silimanite e Cristobalite.

A Sepiolite apresenta como fórmula química correspondente à sua unidade estrutural básica, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4.(OH_2)_4.8H_2O$, podendo verificar-se alguma substituição atómica isomórfica do Mg por Al, Fe ou Ca.

A Palygorskite e a Sepiolite apresentam valores semelhantes, quer de CTC (capacidade de troca catiónica), quer de SE (superfície específica), que oscilam respectivamente, entre 10 – 30 meq/100g e 275 – 300 m^2/g.

3.4. Grupo dos Interestratificados

Este grupo compreende modelos estruturais variados, constituídos por empilhamentos não homogéneos de camadas estruturais de duas ou mais espécies de minerais argilosos pertencentes a grupos distintos (Gomes, 2002).

Estruturas em camadas interestratificadas são muito comuns em argilas, particularmente minerais argilosos com estrutura em camadas, como a Ilite, Montmorilonite, Clorite e Vermiculite, que frequentemente ocorrem na natureza em unidades compostas, havendo uma intercalação de camadas estruturais de espessura variável de diferentes minerais argilosos, como pode suceder, por exemplo, com a Ilite e a Montmorilonite.

Os edifícios estruturais assim construídos, podem evidenciar ou não uma certa periodicidade de repetição da unidade estrutural. Quando os empilhamentos são regulares, do tipo (ABABAB, ou AABAAB), são facilmente detectáveis através da análise de difracção de raios X, complementada com tratamentos térmicos e químicos, podendo assim

ser classificado como um mineral argiloso específico, tal como se verifica nos exemplos seguintes: Hidrobiotite (Ilite-Vermiculite); Rectorite ou Allevardite (Moscovite-Montmorilonite); Sudoite (Clorite dioctaédrica-Clorite trioctaédrica); Corrensite (Clorite dioctaédrica-Esmectite trioctaédrica); e Tosudite (Clorite dioctaédrica-Esmectite dioctaédrica) (Gomes, 2002).

Quando os empilhamentos são aleatórios ou irregulares, do tipo (ABAABBBABBAAA), a sua determinação e a quantificação das participações individuais, torna-se bastante mais difícil, com o auxílio da DRX, pelo facto dos interestratificados apresentarem reflexões ou máximos de difracção ou picos difusos e assimétricos, sendo assim impossível atribuir um nome ao interestratificado, optando-se pela descrição da estrutura em termos das unidades componentes.

O interestratificado irregular pode ser constituído por dois componentes, como sucede no caso dos interestratificados Ilite-Esmectite, Mica-Clorite, Caulinite-Esmectite, entre outros, podendo ter também a participação de três componentes, como são os exemplos dos interestratificados de Ilite-Clorite-Esmectite e Ilite-Vermiculite-Esmectite.

Na realidade, os interestratificados representam estados metaestáveis ou de transição entre um mineral e outro, tal como se mostra nos exemplos que se seguem:

Ilite → Ilite-Vermiculite → Vermiculite–Montmorilonite → Montmorilonite

Clorite → Clorite–Vermiculite → Vermiculite-Montmorilonite → Montmorilonite

De facto, a origem dos interestratificados é um fenómeno por vezes complicado de explicar, relacionado em certas situações com pequenas diferenças nos catiões de troca, e não tendo propriamente a ver com diferenças na estrutura cristalina. É o que se passa por exemplo, entre a Vermiculte, a Montmorilonite e as micas bem cristalizadas, não havendo diferenças estruturais fundamentais, mas sim ao nível dos catiões intercalares e no valor da carga residual negativa da estrutura cristalina.

3.5. Grupo dos Minerais não Cristalinos ou Fracamente Cristalinos

Os minerais argilosos incluídos neste grupo apresentam estrutura fracamente cristalina, denominada paracristalina ou criptocristalina. São silicatos de alumínio e ferro com conteúdos variáveis de água, entre os quais se destacam dois: Alofana e Imogolite.

Trata-se de dois minerais que revelam grande instabilidade, normalmente bons indicadores de áreas com actividade vulcânica recente, derivando facilmente para a Haloisite-10 Å, Haloisite-7 Å e Caulinite.

A Alofana é um aluminossilicato hidratado, apresenta-se sob a forma de pequenas esférulas, surgindo por neoformação ou por alteração da Caulinite, pelo que o seu modelo estrutural é semelhante a este mineral argiloso, possuindo no entanto defeitos, como omissões de Si nas folhas tetraédricas, ou por vezes no seu lugar encontra-se o Al^{IV}. A Alofana evidencia uma relação entre o número de folhas estruturais tetraédricas de sílica e o número de folhas estruturais octaédricas de Gibbsite variável entre 1-2, ou pela razão Al/Si entre 1-2, contendo ainda um número indeterminado de moléculas de água.

A Imogolite, resulta da alteração de cinzas vulcânicas, revelando-se ao microscópio electrónico com aspecto filamentoso, possuindo fibras ou tubos muito finos e alongados, pelo que deverá possuir estrutura em cadeia. Trata-se igualmente de um aluminossilicato hidratado, onde a relação entre folhas tetraédricas de sílica e folhas octaédricas de Gibbsite varia entre 1-1,5, variando ainda o número de moléculas de água entre 2-3.

Capítulo 4

Propriedades das Argilas

4.1. Granularidade e Granulometria

As argilas são os materiais geológicos de granularidade mais fina, visto os minerais seus constituintes, os minerais argilosos, possuírem dimensões muito reduzidas tendo, em regra, diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) < 2 μm, sendo que d.e.e. corresponde ao diâmetro de uma esfera que circunscreve completamente uma partícula individual de mineral argiloso.

A reduzida dimensão dos cristais dos minerais argilosos condiciona fortemente as características reológicas do sistema argila + água, assunto que será abordado mais adiante.

Na realidade, a argila não contem somente minerais argilosos cujas partículas possuem dimensão quase sempre inferior a 2 μm. Possui também partículas de dimensão superior àquela, principalmente as que dizem respeito aos minerais não argilosos que também fazem parte da composição de uma argila. Assim, para a utilização da argila, como matéria-prima na indústria cerâmica, ou noutra indústria, torna-se fundamental a sua caracterização granulométrica. De facto, a dimensão do grão, juntamente com a distribuição dimensional do grão e a sua forma são factores extremamente importantes, nas mais diversas indústrias e particularmente na indústria cerâmica, pois têm reflexos fundamentais em propriedades, tais como: plasticidade, textura, permeabilidade, viscosidade das suspensões, resistência mecânica em verde e em seco e retracção dos corpos cerâmicos.

Vários são os métodos, geralmente empregues para a determinação da distribuição dimensional do grão ou análise granulométrica, contando-se com a peneiração, a sedimentação obedecendo à lei de Stokes, a hidrociclonagem, a centrifugação e, ainda, a utilização de granulómetros ou analisadores de partículas com fonte de raios X ou de raios laser.

4.2. Superfície Específica

A superfície específica é um conceito que está associado à dimensão média e à distribuição dimensional do grão, sendo uma propriedade que permite determinar o teor da fracção argila, ou o teor relativo de partículas finas, o grau de dispersão/agregação das partículas, e ainda poder inferir sobre a composição mineralógica de uma argila, na medida que cada mineral argiloso possui superfícies específicas características.

A superfície específica de uma argila é definida pela soma da área da superfície externa e da área da superfície interna, caso esta última exista, dos minerais argilosos constituintes, por unidade de massa, sendo expressa em m^2/g.

Assim, as argilas sendo constituídas fundamentalmente por minerais argilosos, com dimensões bastante reduzidas, a determinação da superfície específica da globalidade das suas partículas dará valores relativamente elevados, comparativamente com outros materiais geológicos, estando dependente também do tipo de mineral argiloso predominante, uma vez que, por exemplo, a uma Esmectite corresponde, em média, superfície específica inferior à duma Caulinite.

Casos há, em que minerais argilosos pertencentes ao mesmo grupo apresentam superfícies específicas diferentes. É exemplo disso a Caulinite que, por poder apresentar diferentes géneses e ordem estrutural, pode apresentar superfície específica diferenciada. Assim, uma Caulinite pedogénica ou de reposição possuindo baixa ordem estrutural, ou baixa cristalinidade apresentará forçosamente uma superfície específica superior à de uma Caulinite com elevada ordem estrutural ou alta cristalinidade (Quadro XXIII - Cap. VI – Metologias de Trabalho).

A Bentonite, sendo uma argila residual, cuja génese resultou da alteração de cinzas vulcânicas ou tufos ácidos, e sendo constituída fundamentalmente por Montmorilonite que possui granularidade muitíssimo fina, pode apresentar também superfície específica distinta, consoante o catião intercalar, localizado nos espaços entre camadas estruturais da Montmorilonite for Na^+ ou Ca^{2+}, situação que modifica a superfície interna ou intracristalina, levando a que a Bentonite sódica apresente uma superfície específica superior à da Bentonite cálcica.

Os ensaios mais usuais para a determinação da superfície específica são: o método de BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) que tem por base as isotérmicas de

adsorção-desadsorção de azoto a 77 °K (depois de desgaseificação em vazio de 10-6mm de Hg durante 8 horas à temperatura de 100 °C) e o método de adsorção de corante orgânico, básico ou catiónico, azul de metileno (AM), de fórmula $C_{16}H_{18}N_3ClS.2H_2O$ (Gomes, 2002).

4.3. Capacidade de Troca Catiónica

Os minerais argilosos possuem a capacidade de troca de iões (catiões e aniões), que normalmente estão fixados, quer nas superfícies exteriores, quer nos espaços intercalares, isto é, entre camadas estruturais, como sucede, por exemplo, no caso de minerais argilosos expansíveis.

A capacidade de troca catiónica (CTC) que uma argila possui, depende, fundamentalmente, da área global da superfície interna e externa (caso exista) das partículas argilosas, do seu grau de cristalinidade, ou mais precisamente do seu grau de ordem/desordem, da descompensação de cargas eléctricas que ocorrem na estrutura cristalina, graças às substituições atómicas isomórficas, à quebra de ligações químicas nas arestas das partículas e à dissociação dos grupos OH^- acessíveis.

Assim, as trocas de iões que podem ocorrer à superfície das partículas por adsorção, dependem, fundamentalmente do tamanho do cristal, enquanto que as trocas que se desenrolam a nível interno ou intracristalino estão mais dependentes da estrutura cristalina.

Os iões adsorvidos podem ser trocados através de reacções químicas por outros iões existentes em soluções aquosas, sem que isso provoque alterações das estruturas cristalinas dos minerais argilosos, causando, no entanto, alterações ao nível das propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas onde esses minerais estão presentes.

A CTC define-se como a quantidade de catiões que um mineral argiloso pode adsorver ou trocar, quantificando duas propriedades fundamentais das argilas: a superfície específica e a carga eléctrica existente nas superfícies exterior e interior das partículas individuais dos minerais argilosos (Velde, 1992; Gomes 2002). É de referir

no entanto, que o valor da CTC não equivale ao valor da carga eléctrica de uma argila, pois este valor diz respeito a um mineral argiloso específico.

No Quadro X, constam alguns valores de capacidade de troca catiónica e aniónica, característicos de alguns minerais argilosos.

O valor da CTC, pode ser expressa em miliequivalentes por 100 g (meq/100g) de argila seca a 100 °C e a pH = 7, ou ainda em centimoles de carga por quilo ($cmol_c/Kg$), sendo que os valores apresentados nesta unidade, quando utilizados para caracterizar o valor global da CTC de uma argila, são equivalentes aos valores expressos em meq/100g.

Quadro X - Valores da CTC e CTA e espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas (Gomes, 2002)

Mineral Argiloso	**CTC (meq/100g)**	**CTA (meq/100g)**
Caulinite	3 – 15	7 – 20
Haloisite	5 – 50	
Ilite	10 – 40	4 – 17
Clorite	10 – 40	5 - 20
Montmorilonite	60 – 150	20 – 30
Vermiculite	100 – 150	4
Alofana	25 – 50	

O pH e a actividade iónica de uma argila são parâmetros que têm papel diferenciado; enquanto as cargas eléctricas resultantes de substituições atómicas isomórficas não sofrem qualquer influência do pH e da actividade iónica, isso já não se verifica nas cargas resultantes das ligações quebradas e da dissociação dos grupos hidroxilos, verificando-se o máximo de adsorção para valores de pH baixos.

A capacidade de troca iónica de uma argila, aumenta com a diminuição das dimensões das partículas, pois à medida que diminui o tamanho das partículas, aumenta a superfície específica e o número dos defeitos estruturais responsáveis pelas descompensações da carga eléctrica. Esta característica, permite que minerais argilosos, quando sujeitos a moagem ou cominuição violenta, melhorem as suas propriedades consoante o fim a que se destinam.

A troca iónica é um processo puramente estequiométrico, entre a argila ou mineral argiloso e o electrólito, onde por cada catião adsorvido é libertado outro equivalente, podendo a reacção ser expressa, segundo Gomes (1988; 2002), da seguinte forma:

$$X\text{–argila} + Y^{+} \leftrightarrow Y\text{–argila} + X^{+}$$

O sentido da reacção depende essencialmente da natureza do mineral argiloso, do tipo de iões em jogo, da concentração da solução e de reacções secundárias.

Nem todos os catiões e aniões são adsorvidos com a mesma energia e o mesmo ião pode não estar fixo à estrutura cristalina com a mesma força em todos os minerais argilosos. Na realidade, o poder de fixação de um catião é directamente proporcional à sua valência e inversamente proporcional à sua apetência para ser hidratado. Os catiões mais comuns nas argilas, podem ser agrupados segundo a sua facilidade em ser trocados, ou em séries também denominadas por *"séries liotrópicas ou de Hofmeister"* , como se mostra a seguir para os catiões monovalentes e bivalentes:

$$H^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > NH_4^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

Por último, convém referir que, a matéria orgânica, pode estar presente na argila sob a forma de partículas macroscópicas e sob a forma de moléculas orgânicas adsorvidas nas faces dos minerais argilosos, tendo por exemplo, um papel fundamental, como partícula coloidal em argilas, tais como a "ball-clay", conferindo-lhes uma plasticidade notável. Essa matéria orgânica é responsável pelo aumento da capacidade de troca catiónica existente nas argilas, visto ela própria possuir uma CTC alta, na ordem dos 300 meq/100g (Santos, 1989).

4.4. Propriedades Coloidais e Reológicas do Sistema Argila + Água

Os sistemas coloidais com partículas argilosas, são sistemas dispersos onde a fase dispersa é a argila e a fase dispersante é a água.

As partículas constituídas por minerais argilosos, são geralmente de dimensões coloidais, entre 0,01 μm e 5 μm, por isso só detectáveis por exemplo, com o auxílio de microscópios electrónicos. Graças às diminutas dimensões das partículas, as argilas podem possuir elevadas superfícies específicas, facilitando assim a troca de iões e catiões entre os minerais argilosos e o meio líquido, onde se encontram dispersos.

Num sistema argila + água, há uma tendência natural para a suspensão das partículas, visto tratar-se de minerais argilosos que globalmente apresentam carga negativa, levando à repulsão entre elas, evitando-se assim a sua aglomeração e floculação.

Essa carga negativa é devida fundamentalmente ao desenvolvimento de cargas eléctricas negativas, graças às substituições atómicas isomórficas que ocorrem na estrutura cristalina dos minerais argilosos, onde iões de determinada valência são substituídos por outros de valência menor, como por exemplo Al^{3+}, por Fe^{2+} ou Mg^{2+}.

Para a manutenção do equilíbrio eléctrico das partículas de um mineral argiloso que, são globalmente negativas, há a atracção de iões de carga contrária, os "*contra-iões*", que se fixam rigidamente nas suas superfícies e nos espaços intercamadas estruturais, formando uma monocamada de catiões. Há medida que nos afastamos da partícula, vai diminuindo a concentração destes "*contra-iões*", aumentando o equilíbrio entre catiões e aniões, e a orientação das moléculas de água vai diminuindo progressivamente, formando-se a chamada dupla camada rígida.

A teoria da dupla camada rígida, foi proposta por Helmholtz (1879), tendo servido de base para o estudo das propriedades eléctricas das partículas coloidais. Assim, a estabilidade de um colóide seria determinada pela diferença de potencial estabelecida entre as duas camadas rígidas de iões positivos e negativos. Essa diferença de potencial é denominada "potencial zeta". O potencial zeta ou electrocinético (ζ) é função da espessura da dupla camada, e é ele que determina se a partícula coloidal fica em suspensão ou precipita.

A teoria da dupla camada difusa de Gouy e Chapman (1910) aperfeiçoou a teoria da dupla camada rígida de Helmholtz, preconizando que os catiões ionizados não se situam todos à mesma distância fixa em relação à superfície da partícula (Gomes, 1988). De facto, estes autores defendem que existe uma grande concentração de "contra-iões" junto da superfície da partícula coloidal, diminuindo exponencialmente com o aumento da distância à superfície.

Segundo um conceito mais recente, admite-se a existência de uma camada de "contra-iões" rigidamente ligada à superfície da partícula – camada de Stern, tal como se pode observar na Figura 13.

O potencial na superfície da partícula define-se como "potencial Nernst" (ψ_0). Depois da camada de catiões rigidamente ligados à partícula, desenvolve-se então a camada difusa de catiões, sendo o potencial entre as duas camadas denominado "potencial Stern" (ψ_D). O potencial zeta (ζ) é ligeiramente inferior ao potencial Stern e determina a espessura (δ) da camada difusa que é também a espessura da camada de solvatação, ou da camada de água rigidamente ligada à partícula coloidal.

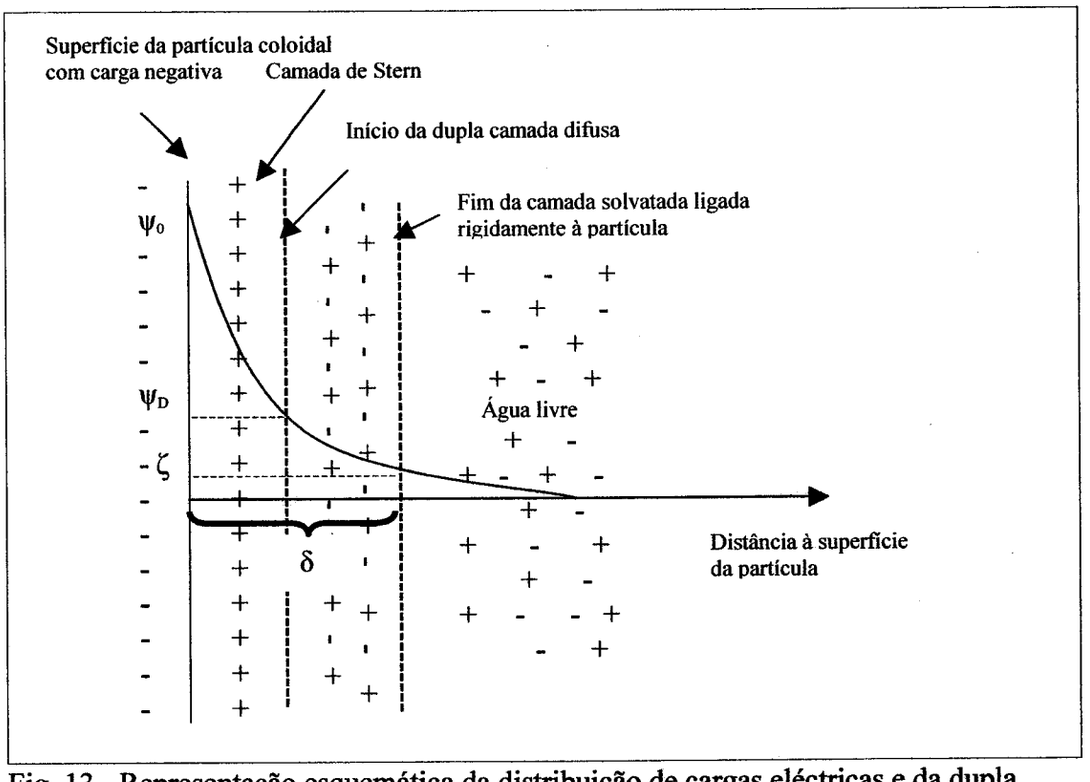


Fig. 13 - Representação esquemática da distribuição de cargas eléctricas e da dupla camada difusa junto de uma partícula coloidal negativa

Quando os colóides possuem afinidade para o meio dispersante (água), desenvolvendo alguma estabilidade e viscosidade elevada denominam-se colóides hidrofílicos ou liofílicos.

Os colóides hidrofóbicos ou liofóbicos, são repelidos pelo meio dispersante, proporcionando soluções instáveis, desenvolvendo viscosidade reduzida.

Assim, um sistema argila + água para ser um sistema perfeitamente disperso e desfloculado, as suas partículas sólidas deverão possuir dimensões reduzidas, para não sedimentarem pela acção da gravidade, apresentando ainda movimentos brownianos, deverão ser insolúveis no meio dispersante e o balanço entre forças electrostáticas de repulsão e forças de atracção do tipo van der Waals, deverão permitir a repulsa entre partículas coloidais.

A floculação ocorre quando as condições anteriores não se verificarem e quando houver uma diminuição do potencial zeta ou electrocinético das partículas individuais, levando a uma diminuição das forças electrostáticas de repulsão.

A dispersão de uma argila em água, ocorre quando se dá a ionização dos catiões de troca ou adsorvidos na superfície das partículas, segundo a expressão seguinte. Essa dispersão é tanto maior, quanto maior for a carga negativa das partículas, resultando numa maior repulsão entre elas.

$$X - \text{argila} \Leftrightarrow X^{+} + \text{argila}^{-}$$

Assim, se X for um elemento com apetência em ceder electrões, sendo por isso fortemente electropositivo, como são os casos do Na^{+} e K^{+}, a ionização é forte, acontecendo o contrário para elementos menos electropositivos, como o H^{+}, Ca^{2+} e Mg^{2+}.

A permuta de catiões de troca dos minerais argilosos por outros, interfere fortemente com o potencial zeta e com a estabilidade das soluções. De uma maneira geral, os catiões alcalinos permitem elevados valores de potencial zeta ($Li>Na>K>NH_4$), sucedendo o contrário com os catiões bivalentes ($Mg>H>Ca$) e multivalentes.

De facto, as superfícies das partículas dos minerais argilosos funcionam como condensadores eléctricos, carregados negativamente, e esse efeito é tanto mais evidente quanto mais electropositivo for o catião.

A compreensão deste fenómeno, torna-se evidente com o exemplo da dispersão de uma argila, com o auxílio de um agente dispersante como é o caso do hidróxido de sódio, onde os iões Na^+ ficam em solução, e os iões OH^- ficam adsorvidos à superfície das partículas dos minerais argilosos, favorecendo assim a formação de um sistema coloidal, muito viscoso e estável, normalmente com uma concentração em sólidos superior a 50 %, o que em termos cerâmicos se dá o nome de barbotina.

A estabilidade de uma barbotina consegue-se adicionando desfloculantes, tais como, metassilicato de sódio e polifosfatos ou poliacrilatos de sódio, em meio ligeiramente alcalino.

Pelo contrário, se os catiões existentes no meio forem menos electropositivos como são os casos de Ca^{2+} e Mg^{2+}, o potencial electrocinético das partículas dos minerais argilosos diminui, potenciando assim a aglomeração das partículas, havendo floculação e precipitação, como se usa nos tanques de decantação de argilas quando se pretende a sua concentração. São exemplos de agentes floculantes o hidróxido de cálcio e o sulfato de alumínio.

O fenómeno floculação/desfloculação é de extrema importância para a indústria cerâmica, pelo que é fundamental um perfeito conhecimento das propriedades reológicas (capacidade de fluência e deformação da matéria), ou do modo como o sistema argila + água flui sob a acção de uma força, pois a moldagem ou conformação dos corpos cerâmicos através de extrusão, pressão, trabalho e alambugem faz-se com base nestas propriedades.

O comportamento reológico de um sistema argila + água, está condicionado pela forma dos minerais argilosos que, na maior parte dos casos, é lamelar, levando a que, em movimento elas deslizem umas sobre as outras.

Importa pois referir a dualidade viscosidade/ fluidez, sendo que a viscosidade de um fluido é a resistência à fluência, medindo a fricção interna existente entre as moléculas, pelo que estes dois conceitos são opostos.

Se uma suspensão de argila for deixada em repouso durante algum tempo, ela evidenciará um espessamento, aumentando a viscosidade, fenómeno a que se atribui o nome de gelificação, pois o seu comportamento assemelha-se ao de um gele. No entanto, este estado é perfeitamente reversível, quando o sistema é sujeito a forte agitação, do que resulta um incremento da fluidez. Esta propriedade denomina-se tixotropia, sendo

fundamental na indústria cerâmica, no comportamento de barbotinas, utilizadas na conformação de corpos cerâmicos por enchimento. Nestes casos, é frequente os laboratórios existentes nas fábricas melhor apetrechadas executarem o ensaio de desfloculação da barbotina. Este ensaio consiste na determinação do ponto mínimo de viscosidade de um sistema argila + água, procedendo-se à adição de desfloculante. Os desfloculantes normalmente utilizados são: silicato de sódio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, pirofosfato de sódio, hexafosfatos de sódio e metapolifosfatos de sódio (Santos, 1989).

O ensaio é realizado medindo-se a viscosidade em viscosímetros dos tipos escoamento ou rotação, obtendo-se uma curva de desfloculação, geralmente em forma de "U". O ponto mínimo de viscosidade corresponde à máxima dispersão dos agregados das partículas.

4.5. Plasticidade

A plasticidade é a capacidade que um sistema possui para se deformar pela acção de uma força, sem entrar em rotura, mantendo a deformação adquirida depois dessa força deixar de se fazer sentir.

A plasticidade em argilas resulta basicamente da lubrificação exercida pela água entre as partículas lamelares dos minerais argilosos. Essa plasticidade é evidenciada quando a argila contém água suficiente para cobrir toda a superfície das partículas com uma película de "água rígida", existindo ainda água livre entre as partículas, lubrificando-as, permitindo assim o deslizamento entre elas, quando lhes é aplicada uma tensão tangencial (Gomes, 2002).

A percentagem das águas referidas em relação à massa seca da argila, é determinada pelo limite de plasticidade de Atterberg, assunto que será abordado com detalhe no Capítulo 6, dedicado às metodologias.

São vários os factores que afectam directamente a plasticidade. A granulometria condiciona fortemente a plasticidade de uma pasta cerâmica. Quanto menor for o tamanho do grão, maior é a sua superfície específica, permitindo assim argilas mais plásticas. Até mesmo os minerais argilosos exibem diferentes plasticidades, estando

relacionadas com o tamanho médio das suas partículas. Por exemplo, a Caulinite só apresenta plasticidade para superfícies específicas superiores a 1,80 m^2/g.

O hábito ou a forma dos cristais dos minerais é outro factor a ter em conta. Em geral os minerais com hábitos lamelares proporcionam plasticidades maiores do que os minerais que apresentam outros hábitos cristalinos. Dentro dos minerais com hábito lamelar, são os minerais argilosos, aqueles que apresentam maior plasticidade. De facto, os minerais com clivagem fácil e preferencialmente, com clivagem basal, permitem melhores plasticidades do que aqueles que não a têm, pois as superfícies clivadas facilitam a orientação das moléculas de água, promovendo assim a lubrificação.

O cortejo mineralógico de uma argila também é determinante para a sua plasticidade. Assim, quanto maior for a participação dos minerais argilosos, maior será a plasticidade. No entanto, as diferentes espécies de minerais argilosos também proporcionam plasticidades diferenciadas. Por exemplo, entre as Montmorilonites e as Caulinites, são as primeiras as que possuem maior plasticidade, pois, para além de possuírem cristais de menor dimensão e espessura, e portanto com maiores superfícies específicas, requerem maior quantidade de água devido às superfícies intra-cristalinas que possuem.

As Caulinites de fraca ordem estrutural apresentam maiores plasticidades do que as Caulinites de ordem estrutural elevada pois, seguramente, estas últimas apresentam cristais com maior dimensão e maiores espessuras médias.

Outro aspecto que afecta a plasticidade é a natureza dos catiões de troca. Assim, uma argila cujo catião de troca é o Na^+, necessita de menos água que uma argila com catiões de troca Ca^{2+} ou Mg^{2+}.

Uma argila sódica, possui à volta das suas partículas uma espessura relativamente grande de água rígida ou orientada, havendo por isso pouca ligação entre as partículas. Isto significa que os termos sódicos da mesma espécie de mineral argiloso, necessitam de menos água que os termos cálcicos ou magnesianos, para promoverem a sua plasticidade.

Uma Ilite ou uma Caulinite, sob a forma sódica, por adição de hidróxido ou carbonato de sódio, necessita de menos água para adquirir plasticidade, do que quando sob a forma cálcica, pois o sódio diminui a rigidez da água adsorvida, permitindo uma redução da força de ligação que a água rígida proporciona entre as partículas e, assim,

diminui também a força de cisalhamento necessária para desencadear o deslizamento entre as partículas lamelares destes minerais argilosos. Este efeito leva a uma diminuição do limite de plasticidade e, consequentemente, da plasticidade destas argilas.

No entanto, a adição de sódio como catião de troca em Esmectites, desencadeia um efeito oposto ao descrito anteriormente. Neste caso, para além de promover a destruição dos aglomerados, vai desencadear a redução do número de camadas estruturais do tipo 2:1, que entram nos cristais das Esmectites, proporcionando-lhes aumentos da superfície específica que podem atingir valores da ordem de 800 m^2/g; assim sendo, tal leva a um aumento substancial do teor de água para desenvolver plasticidade.

Concluindo, a adição de desfloculante numa pasta cerâmica Esmectítica faz aumentar a viscosidade e o limite de plasticidade, enquanto que numa pasta Ilítica ou Caulinítica tem efeito contrário.

4.6. Endurecimento Após Secagem e Cozedura

O endurecimento, ou o aumento da resistência mecânica de um corpo cerâmico, quer após a secagem, quer após a cozedura, é uma das características determinantes da argila ou da pasta cerâmica, adquirida no decorrer do processo cerâmico e que está intimamente dependente da composição mineralógica das matérias-primas.

Tratando-se de um assunto de extrema importância, para a indústria cerâmica, esta propriedade é amplamente dissecada nos Capítulos 6 e 7, respectivamente Metodologias de Trabalho e Processo Cerâmico, pelo que neste capítulo tecem-se apenas ligeiras considerações.

Durante a secagem que decorre a temperaturas que vão até ao valor máximo de 110 °C, a matéria-prima sofre contracções, graças à evaporação dos filmes de água que se encontram a envolver as partículas, permitindo assim que estas estabeleçam contactos físicos entre si. A partir de certa altura, a contracção cessa apesar de poder haver água em poros ou vazios entre as partículas, a qual acabará por desaparecer, sem que se produzam mais retracções.

A resistência adquirida durante a secagem, deverá ser suficiente para permitir a manipulação das peças entre a secagem e a cozedura, sem que se verifiquem alterações das suas formas. A resistência é dependente da forma e espessura do corpo cerâmico, do tipo e teor de argila, finura e forma das partículas, que por sua vez são determinantes para a plasticidade da matéria-prima.

A cozedura de um corpo cerâmico tem como objectivo aumentar-lhe a resistência mecânica à flexão e à compressão, iniciando-se após a secagem e cuja temperatura máxima está dependente das matérias-primas e dos produtos cerâmicos a fabricar. Durante a cozedura, os diferentes minerais constituintes das matérias-primas, sofrem modificações estruturais, levando a variações volumétricas do corpo cerâmico.

Para temperaturas elevadas desenvolvem-se fases cristalinas de alta temperatura, tais como, Metacaulinite, Metailite, Mulite, Cristobalite, Tridimite, Espinela, etc, e vidro, que aumentando a compacidade e reduzindo a porosidade do corpo cerâmico, com consequente diminuição da absorção, proporciona um excepcional aumento da sua resistência mecânica.

Capítulo 5

Matérias-Primas Cerâmicas

As matérias-primas cerâmicas, são minerais ou rochas com os quais se podem fabricar produtos cerâmicos, utilizando-os no seu estado natural, ou com um tratamento prévio. De facto, a indústria cerâmica é profundamente dependente de matérias-primas minerais, pelo que a instalação das suas unidades fabris está na sua maioria situada junto das grandes jazidas e das empresas fornecedoras. No entanto, esta indústria como tantas outras em Portugal, sofre acentuadas assimetrias, no que diz respeito à localização das suas fábricas, com especial destaque para o facto de algumas terem sido erguidas em cima do recurso natural e, noutros casos, terem sido situadas em zonas bem distantes dos locais de abastecimento das suas matérias-primas.

Com níveis de competitividade cada vez mais acentuados, os graus de exigência e o controlo de qualidade são mais apertados, pelo que se tornou imperioso o perfeito conhecimento de todas as matérias-primas envolvidas no fabrico dos diferentes produtos cerâmicos.

Assim, a caracterização física, química e tecnológica destes materiais naturais, é fundamental, e sabendo que as suas propriedades estão intimamente relacionadas com os processos genéticos que lhes deram origem, leva a que estudos geológicos pormenorizados dos depósitos deverão ser efectuados, para que se defina um plano de lavra adequado, levando a uma melhor rentabilização, com o menor impacte ambiental possível.

Segue-se o Quadro XI com a descrição das matérias-primas utilizadas nos diferentes ramos da indústria cerâmica e do vidro.

Quadro XI - Indústrias cerâmica e vidreira e matérias-primas consumidas nos diferentes sectores e subsectores

Matérias-Primas Minerais	Cerâmica		
	Porcelana, faiança e grés	Barro para construção e refractários	Vidro
Andaluzite	---	X	---
Antimónio, Óxido de	---	---	X
Areia especial	X	---	X
Areia comum	---	X	---
Argila refractária	X	X	X
Argila comum	X	X	---
Barite	---	---	X
Bauxite	---	---	X
Calcário	X	---	X
Calcite	X	---	X
Caulino	X	X	---
Cobalto, Óxido de	---	---	X
Crómio, Óxido de	---	X	X
Diatomito	---	X	---
Dolomito	X	---	X
Estanho, Óxido de	X	---	---
Feldspato	X	X	X
Fluorite	---	---	X
Manganés, Óxido de	---	---	X
Quartzo	X	X	X
Sienito nefelínico	X	---	---
Silimanite	---	X	---
Talco	X	---	---
Zinco, Óxido de	---	---	X

Adaptado de Balacó Moreira e Romão (1982)

Por observação do quadro anterior, facilmente se conclui que a indústria cerâmica se recorre de uma gama bastante grande e variada de matérias-primas, todas elas com particularidades próprias para os fins a que se destinam, mesmo dentro de cada subsector.

Convém não esquecer que não só as pastas consomem matérias-primas minerais, mas também os vidrados, com particular evidência para os óxidos metálicos e corantes.

As argilas, a areia quartzosa fonte de sílica e os Feldspatos, são as matérias-primas que servem de base ao fabrico dos diferentes produtos cerâmicos, com as argilas e os minerais argilosos a serem as substâncias naturais fundamentais nesta indústria. Os minerais argilosos mais frequentes nas argilas, são a Caulinite, a Ilite e a Montmorilonite, acompanhados de minerais não argilosos, hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de

ferro, Quartzo e Feldspatos. O Quartzo ou sílica livre utilizado pode provir de diferentes matérias-primas, tais como Quartzo, quartzito, arenitos, areias e seixos, sendo ainda empregue nesta indústria a forma criptocristalina ou amorfa de sílica encontrada em diatomitos. O Feldspato que entra nas composições de pastas cerâmicas, inclui os membros da série calco-sódica, cuja composição vai desde a Albite ($NaAlSi_3O_8$) à Anortite ($CaAl_2Si_2O_8$) e os membros da série alcalina, com especial relevo para a Ortoclase ($KAlSi_3O_8$) e a Microclina ($KAlSi_3O_8$).

Para além destas três matérias-primas, uma grande variedade de outros minerais, sais e óxidos, são igualmente usados no fabrico de produtos cerâmicos, actuando como fundentes e componentes refractários. O carbonato de potássio, sienito nefelínico, óxidos de ferro, de antimónio e de chumbo, minerais de lítio e de bário e ossos de animais calcinados são alguns dos exemplos de matérias-primas fundentes. Como refractários, contam-se entre outros, a alumina, silicatos de magnésio, Talco, Dolomite, cal e Calcite.

Particularmente, o tijolo, a telha, a abobadilha e mosaico ou ladrilho para pavimento e revestimento, são produtos fulcrais para a construção civil e obras públicas.

De todas as indústrias, a cerâmica, salvo raras excepções, é das menos exigentes em termos de qualidade da matéria-prima mineral. No entanto, não se quer com isto dizer, que a selecção não deverá ser criteriosa, devendo obedecer a determinados parâmetros, garantindo assim, um produto final de boa qualidade.

É um dado adquirido, que nos últimos anos há uma maior exigência por parte dos consumidores, levando a um controle de qualidade mais apurado e a uma melhor eficácia dos processos produtivos.

Particularmente no fabrico do barro vermelho que inclui alguma louça utilitária, decorativa e cerâmica de construção são utilizadas as argilas comuns. Na cerâmica de barro branco e refractário, destinada à faiança fina utilitária e decorativa, alguma azulejaria, porcelana e produtos cerâmicos técnicos, tais como porcelana dentária, isoladores de alta tensão e refractários silico-aluminosos, próteses, entre outros, a indústria recorre-se das argilas ditas especiais.

Apesar da argila ser a base da indústria cerâmica, na realidade dificilmente se consegue fabricar peças cerâmicas de qualidade, só única e exclusivamente com esta matéria-prima. Tal facto, deve-se às características da argila que durante o processo cerâmico, nas fases de secagem e cozedura, tende a retrair e a fissurar, devido a evoluções

gasosas e à libertação, quer da água adsorvida na superfície das partículas dos minerais argilosos, quer da água zeolítica pertencendo à própria estrutura do mineral.

Assim, a preparação de pastas cerâmicas requer vários tipos de matérias-primas, consoante o produto cerâmico a que se destina. De acordo com a sua plasticidade, adquirida pela adição de determinada quantidade de água, elas dividem-se tradicionalmente em matérias-primas plásticas ou argilosas e não plásticas ou rijas, cada uma delas com o seu papel específico no fabrico da peça cerâmica.

5.1. Matérias-Primas Plásticas

As matérias-primas plásticas são a base da indústria cerâmica, porque facultam e permitem plasticidade, conformação e resistência mecânica às pastas em cru e em cozido. A plasticidade é dada pela composição mineral das argilas, com especial relevo para os Filossilicatos (minerais argilosos), graças ao tamanho reduzido das suas partículas (< 4 μm) e à forma essencialmente laminar ou tabular dos seus cristais que, quando misturados com água permitem a conformação das peças cerâmicas.

A resistência mecânica, toma particular importância, quando se trata do manuseamento das peças em cru, portanto antes de serem cozidos e por isso obviamente mais frágeis. Esta resistência só é possibilitada devido aos minerais de argila, à sua granulometria e à presença de matéria orgânica associada, conferindo capacidade de endurecimento na secagem.

Para além da plasticidade e da resistência mecânica, os minerais argilosos existentes nas argilas conferem-lhes outras características, como retracção linear na secagem, compactação, tixotropia e viscosidade das suspensões aquosas, conferindo-lhes grande versatilidade no que diz respeito a aplicações tecnológicas.

5.1.1. A Argila

A argila tem origem à superfície da crosta terrestre, ou próximo dela, desaparecendo em profundidade, formando-se essencialmente nas interfaces da crusta com a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera (Gomes, 2002).

Os minerais argilosos são os principais constituintes das rochas sedimentares, originadas pela destruição química de rochas preexistentes, ricas em silicatos. De facto, os minerais argilosos, provêm da transformação dos silicatos primários, ou de vidros vulcânicos, através de processos físicos e químicos, na presença de água.

Tal como é observável na Figura 14, a argila, fazendo parte integrante do ciclo de formação das rochas, está intimamente ligada à dinâmica geológica da crusta terrestre.

Ela própria, inclui-se num ciclo sedimentar que se inicia com as rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, preexistentes e expostas aos agentes atmosféricos e à biosfera, onde ocorrem por acção do intemperismo, reacções de oxidação, hidratação, hidrólise, carbonatização, solubilização e ataques por substâncias orgânicas.

A hidrólise e a hidratação, são duas acções extremamente importantes na alteração das rochas. A reacção de hidrólise é desencadeada pela troca de catiões existentes em sectores mais superficiais da estrutura dos minerais e o catião H^+ que existe em solução na água. Assim, a água é um meio por excelência e fundamental, para se processar este tipo de reacções.

As águas que inicialmente são ácidas, pelo efeito de dissolução de CO_2, SO_2 e NO_2 atmosféricos, em contacto com as rochas permitem que o seu pH aumente. De referir que o pH de abrasão dos Feldspatos alcalinos é próximo de 8, enquanto que o pH dos Feldspatos calco-alcalinos pode atingir o valor 10 (Gomes, 1988).

Ainda segundo o mesmo autor, são determinantes para a capacidade migratória dos iões, o potencial de oxidação-redução (Eh), o pH, a razão pH/Eh, o potencial iónico dos elementos, a reacção com a matéria orgânica e a fixação dos catiões de potássio nos espaços inter-camadas estruturais dos minerais argilosos. É de facto o K, um dos elementos de menor mobilidade, possuindo o Fe e o Al mobilidade ainda inferior àquele elemento.

Assim, a hidrólise é de facto uma reacção determinante, onde a água tem um papel preponderante na formação de minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Todas estas reacções associadas às oscilações diárias e anuais da temperatura, provocam desgaste nas rochas, sendo erodidas e transportadas pelas águas e pelo vento.

Quando estes agentes de transporte perdem capacidade, depositam estas partículas que transportavam, em bacias sedimentares, dando-se início à sedimentação.

Por um processo de deposição constante de partículas umas sobre as outras, os materiais vão-se afundando na crusta terrestre, entrando no domínio da diagénese que constitui o ambiente de litificação ou formação das rochas sedimentares e onde os minerais argilosos sofrem uma recristalização progressiva, acabando por desaparecer.

Se o processo de afundamento se mantiver, estas rochas atingem níveis de pressão e temperaturas tão altos que podem ser metamorfizadas, sofrendo alterações mineralógicas e texturais, dando origem às rochas metamórficas.

Se as condições de pressão e temperatura forem tais que permitam a fusão das rochas, entra-se então no domínio das rochas magmáticas.

Por movimentos crustais, todas estas rochas, quando atingem a superfície e ficam expostas aos agentes de erosão, reinicia-se o processo.

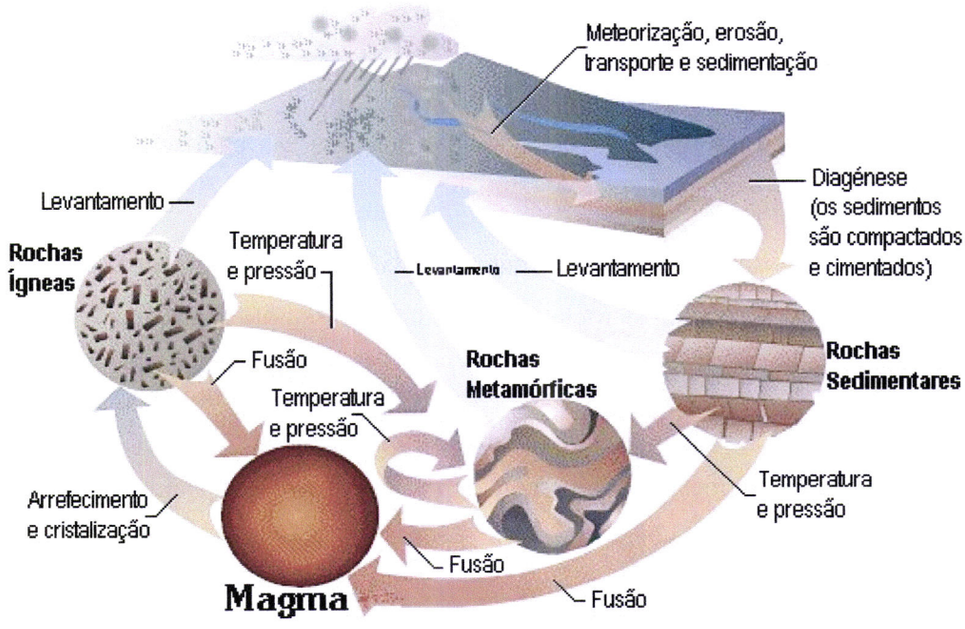


Fig. 14 - Ciclo das rochas
Fonte: Luís Domingos; Terra Planeta Vivo

A argila, sendo um produto de alteração de outras rochas existentes, por via da erosão física e química, vai possuir na sua composição os elementos mais abundantes e que mais resistem a este processo.

Em termos químicos, os óxidos de silício e de alumínio representam 75 % da crosta terrestre, sendo juntamente com a água os constituintes básicos dos minerais argilosos que formam o grupo dos Filossicatos.

Relativamente aos afloramentos argilosos, neles podem considerar-se de dois tipos: afloramentos residuais e afloramentos sedimentares.

Nos afloramentos residuais, a argila permanece no local onde foi formada, resultante da alteração do maciço rochoso. Quando a rocha mãe é um granito, os produtos de alteração são fundamentalmente Quartzo, Mica e Caulino. Há medida que se caminha em profundidade, na crosta terrestre, vai-se encontrando rocha cada vez mais sã e, gradualmente, o Caulino vai diminuindo até a rocha mãe não apresentar alteração.

Os maciços basálticos, fundamentalmente constituídos por Feldspatos, Olivina, Piroxena e vidro vulcânico, quando sujeitos aos agentes erosivos, alteram-se rapidamente, formando depósitos argilosos que podem possuir espessuras consideráveis.

Também os filões e diques pegmatíticos, devido à sua composição Quartzo-Feldspática e quando sujeitos a alteração física e química, são seguramente boas fontes de argilas caulinítica.

Sendo a água um agente fundamental para desencadear os processos de desgaste e alteração das rochas, é de prever que em zonas desérticas a formação de argila é reduzida. Na realidade, nestes ambientes a taxa de pluviosidade é mínima, sendo bem inferior à taxa de evaporação potencial, sendo o vento o principal agente de erosão e sedimentação. Estando assim a acção química sobre as rochas limitada, são os processos físicos que vão determinar a formação das argilas eólicas que estarão dependentes da rocha mãe que lhes deu origem. Assim, as argilas predominantes são essencialmente ilíticas e cloríticas, podendo conter alguns interestratificados com Vermiculite, Montmorilonite e Caulinite.

Em contraposição, é nas regiões tropicais e equatoriais, onde os efeitos da água se faz sentir com mais incidência, auxiliada pelas variações de temperatura que contribuem para um enfraquecimento do maciço rochoso. Na realidade, a penetração dos fluidos está dependente da maior ou menor fracturação e porosidade da rocha mãe.

Se a lixiviação for intensa, há uma remoção significativa de minerais alcalinos e alcalino-terrosos, criando-se condições para a formação de depósitos de Caulino, cujos ambientes propícios são os tropicais; caso contrário podem surgir preferencialmente argilas montmoriloníticas e ilíticas.

Nas regiões geladas do planeta, limitadas principalmente aos pólos Norte e Sul e às grandes cadeias montanhosas, prevalece a acção física dos agentes de erosão sobre as rochas. O gelo, ao contrário da água e do vento, forma depósitos granulometricamente heterogéneos, onde se pode encontrar fragmentos rochosos de arestas vivas, juntamente com uma fracção argilosa de carácter detrítico, composta fundamentalmente por Ilite. Podem ainda estar presentes a Clorite, Vermiculite, Caulinite, Montmorilonite e interestratificados de Ilite-Vermiculite e Clorite-Montmorilonite. Esta heterogeneidade, deve-se em grande parte pelo carácter misto, dos ambientes que se formam, graças à fusão de moreias glaciares, que podem gerar depósitos fluvio-glaciares, lacustres e até marinhos. Nos lagos de origem glaciar, recebem durante as estações mais quentes um acarreio de sedimentos provenientes do degelo, observando-se junto às margens a deposição de material mais grosseiro, enquanto a argila se matem em suspensão, sendo decantada lentamente na zona central juntamente com matéria orgânica, formando-se depósitos várvicos, típicos destes ambientes.

As regiões temperadas estão sujeitas a processos moderados de meteorização, criando-se condições para a formação de minerais argilosos, como a Vermiculite, Montmorilonite e interestratificados, enquanto que em zonas subtropicais e semiáridas, formam-se Esmectites ferríferas e magnesianas.

A acção de fluidos hidrotermais, provenientes do interior da crosta terrestre, também se revela como potencial mecanismo para a formação de diferentes argilas. À medida que se desloca, vai decompondo as rochas e os seus minerais de forma mais ou menos intensa, consoante o estado de alteração em que eles se encontram. Estas águas ou vapores de origem magmática, encontram-se sob pressão e a temperaturas até aos 450 °C, ocorrendo em associação com actividade ígnea e metamórfica. A sua acção sobre as rochas reflecte algum zonamento com composições mineralógicas características.

Gomes (1988), refere dois exemplos de zonamento evidenciado em filões encaixados em rochas plutónicas, com um cortejo mineralógico caracterizador:

1° exemplo:

Zona interna – Diquite, Haloisite, Beidelite.

Zona intermédia – Beidelite.

Zona externa – Montmorilonite, Hidromica, Sericite.

2° exemplo:

Zona interna – Diquite, Haloisite, Caulinite, Ilite, interestratificado Ilite-Montmorilonite, Alunite.

Zona intermédia – Haloisite, Vermiculite, Ilite.

Zona externa – Clorite, Ilite, interestratificado Ilite-Montmorilonite, interestratificado Montmorilonite-Vermiculite, interestratificado Clorite-Montmorilonite.

Ainda segundo o mesmo autor, o zonamento evidenciado em filões de rochas ígneas extrusivas, apresenta-se mais diferenciado, com uma zona da Diquite, junto ao veio constituído por Quartzo e sulfuretos. A acompanhar a Diquite surgem ainda a Caulinite e a Haloisite. Segue-se uma zona onde predominam a Caulinite e a Ilite, se bem que o mineral do grupo das micas vai adquirindo maior importância, relativamente ao primeiro.

Mais afastado do veio, surge a zona da Haloisite e da Vermiculite, estando este segundo mineral argiloso associado a alteração da Biotite, existente na rocha encaixante.

Por fim, a zona da Clorite e Montmorilonite, também elas resultantes da alteração de rochas encaixantes, onde predominam minerais como a Biotite, Piroxenas e Anfibolas. Como produtos de alteração, podem surgir ainda Vermiculites e interestrificados deste mineral com Montmorilonite, ou com Clorite e ainda Clorite-Montmorilonite.

De facto, uma grande parte dos minerais de argila que têm sido identificados, estão associados a hidrotermalismo, tal como acontece com o importante depósito de caulino no sudoeste de Inglaterra, onde se observa também uma zonalidade, envolvente à rocha intrusiva, tal como se representa na Figura 15.

Veio	Zona de alteração			Zona Inalterada
	Zona da Sericite	Zona Argilizada		
		Subzona da Caulinite	Subzona da Montmorilonite	Quartzo Monzonite

Fig. 15 - Zonas de alteração adjacentes a um veio intrusivo (Gillott, 1987)

A distribuição zonada dos minerais argilosos, evidencia uma ligação com a direcção da migração das soluções ou vapores hidrotermais. No entanto, o carácter da alteração nas diferentes zonas, está intimamente dependente da natureza das soluções, da composição das rochas, da temperatura, da duração e intensidade com que o hidrotermalismo se faz sentir.

A alteração faz-se sentir de forma diferente, se a rocha estiver sujeita a fluidos com altas ou baixas temperaturas. Assim, se a rocha estiver a ser alterada em zonas superficiais, a temperatura é relativamente baixa, levando a uma alteração selectiva dos minerais, consoante a sua resistência.

Goldich apresentou uma sequência de minerais (Figura 16), consoante a sua resistência relativa à alteração, tendo sido baseada na série de Bowen e na sequência de cristalização dos minerais a partir de um magma.

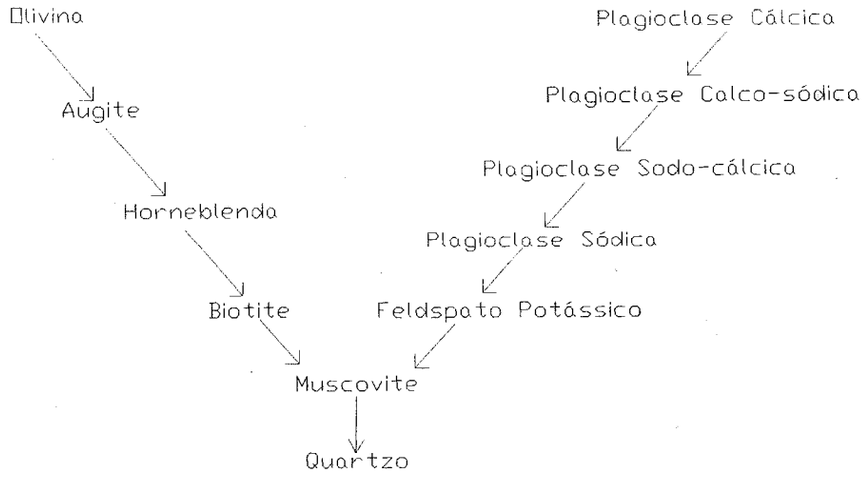


Fig. 16 - Estabilidade dos minerais à alteração
Nota: O sentido descendente indica níveis crescentes de resistência à alteração.

É interessante constatar que os minerais formados a altas temperaturas, tais como a Olivina e a Plagioclase cálcica, possuem menores resistências que aqueles que cristalizam a temperaturas mais próximas da superfície, como o Quartzo, revelando este último maior estabilidade.

Os afloramentos de argilas sedimentares, são o resultado da deposição de partículas que foram transportadas quer pela água, quer pelo vento, ou ainda pelo gelo, podendo constituir-se depósitos a muitos quilómetros de distância da rocha mãe que lhes deu origem.

Destes três agentes de erosão e transporte, é a água o mais eficaz, capaz de arrastar ao longo dos rios até ao mar grandes quantidades de material. Quando perde capacidade de transporte, em zonas aplanadas, perde velocidade, procedendo-se à sedimentação. Trata-se de um processo fortemente dependente das condições climatéricas que vão oscilando ao longo do ano, pelo que é frequente observar-se em depósitos de argila, alguma alternância de níveis mais argilosos com níveis mais arenosos.

Geomorfologicamente, os locais para a formação de depósitos de argilas secundárias ou sedimentares, são zonas aplanadas, depressionadas e planícies de inundação, perto da foz dos rios.

Em depósitos fluviais ou deltaicos, observa-se uma gradação no tamanho das partículas, sendo cada vez mais finas à medida que se caminha em direcção ao mar. Também em zonas de transição, onde se verifica uma mistura de água doce com água salgada, podem ser criadas condições para terem lugar alterações nas composições mineralógicas das argilas aí depositadas.

Relativamente aos ambientes fluviais, são de facto os rios, os principais responsáveis pelo transporte de sedimentos formados nas zonas a montante, sendo os sedimentos depositados, quando o rio perde energia nas zonas mais aplanadas. Basicamente existem dois tipos de sedimentos nos rios: a carga de fundo que é transportada no leito do rio por saltação e rolamento; a carga de suspensão formada pelas partículas mais finas representadas essencialmente por siltes e argilas. São estes últimos que são transportados a distâncias maiores, sendo muitas vezes acumulados nas planícies de inundação. Também aqui, o clima é preponderante na formação dos depósitos. Em climas húmidos, as planícies de inundação possuem densa vegetação, desenvolvendo-se zonas pantanosas com grandes acumulações de matéria orgânica vegetal, enquanto que em

climas áridos, há uma tendência para a acumulação de nódulos de carbonatos, concreções de ferro e sais alcalinos, formados em virtude da alta taxa de evaporação (Suguio, 1982).

As argilas de depósitos fluviais não são sujeitas a grandes alterações na sua composição, sendo caracterizadas fundamentalmente em termos granulométricos, e estruturais, apresentando os minerais argilosos, por vezes diferentes graus de ordem-desordem estrutural, tal como acontece nas Caulinites e nas Ilites.

Nos ambientes lacustres, as argilas mais uma vez são resultado das capas de alteração existentes a montante. De uma maneira geral, a deposição lacustre tem uma característica gradativa, do centro para as margens. Assim, em modelos típicos encontrados em regiões montanhosas e de elevada precipitação, onde a erosão se faz sentir de forma acentuada, verifica-se uma zona central preenchida por sedimentos muito finos laminados, associados a matéria orgânica, depois uma faixa silto-arenosa carbonosa, seguindo-se uma de areia e na periferia areias conglomeráticas.

Lagos em climas áridos ou semiáridos, são muitas vezes efémeros, sendo particularmente favorável a formação de depósitos de evaporitos, devido à elevada evaporação, bem como de calcários, dolomias e fosforitos. A elevada concentração salina, torna o pH alcalino, criando-se condições para a alteração cristaloquímica dos minerais argilosos, podendo ainda haver minerais de neoformação como a Montmorilonite, Palygorskite e Sepiolite.

O ambiente lagunar é caracterizado por corpos de água salobra e salgada, frequentemente em contacto com o mar através de barras. O aporte de sedimentos a estes locais é controlado pela intensidade e frequência das marés e pelos rios que chegam à laguna, sendo determinantes para o grau de salinidade existente nestes ambientes. Em climas secos e em locais onde o efeito dos rios não é significativo, podem desenvolver-se águas hipersalinas, como acontece na região do Golfo Pérsico, onde se mediram salinidades de 42 % a 66 % e temperaturas de 22 °C a 36 °C (Suguio, 1982). Nestes ambientes, o fundo das lagunas são preenchidos por sedimentos lamosos, onde as fracções argilosas são constituídas por minerais de neoformação e de transformação, como o Talco, Corrensite, Palygorskite, Sepiolite, etc. Intercalados nestes sedimentos, nota-se a presença de matéria orgânica e intercalação de níveis arenosos, por vezes eólicos, provenientes da erosão de dunas litorais.

Em lagunas, onde há uma participação mais equilibrada quer do mar, quer dos rios, notam-se séries sedimentares rítmicas, ora com níveis de deposição detrítica, ora com níveis de deposição química, sendo a fracção argilosa essencialmente ilítica, com eventual participação de Clorite, Montmorilonite e interestratitificados.

Na sedimentação marinha, o processo é fortemente condicionado pelas condições hidrodinâmicas da costa e da plataforma continental, sendo a areia transportada por rolamento e saltação, nas zonas de praia, enquanto os sedimentos mais finos, constituídos por silte e argilas são transportados em suspensão e depositados em zonas mais profundas da plataforma. Verifica-se com frequência a presença de todos os minerais argilosos, com particular importância para a Ilite e Clorite. A Caulinite forma-se preferencialmente em zonas costeiras, enquanto a Montmorilonite se distribui de forma mais ou menos irregular, estando condicionada pela rocha mãe que poderá ser de natureza vulcânica. Das rochas argilosas predominantes, contam-se os argilitos, argilas formadas quer por sedimentação detrítica, quer por sedimentação química, ricamente carbonatadas, podendo estar presentes minerais de neoformação, tais como, Palygorskite, Sepiolite e Montmorilonite (Abajo, 2000). A variedade litológica nos sedimentos mais grosseiros, presentes numa costa, está dependente da proximidade da rocha mãe, podendo os depósitos ser de carácter mais arenoso, ou mais conglomerático.

Tendo sido feita uma breve resenha sobre a génese da argila e dos minerais argilosos, impõe-se a necessidade de definir o que são estes materiais geológicos.

Assim, a argila, no conceito mais corrente, é um produto natural, terroso, com uma forte componente da fracção argila, sendo por isso constituída por material de granulometria muito fina, com d.e.e. inferior a 2 μm, conferindo plasticidade quando humidificada em proporção adequada e adquirindo graus de dureza e consistência sucessivamente maiores com os processos de secagem e cozedura.

Da composição mineral de uma argila, para além dos minerais argilosos, contam-se também os não argilosos, como o Quartzo, Feldspatos, Micas, Calcite, Hematite, etc, bem como compostos orgânicos e inorgânicos criptocristalinos e amorfos.

Porém, antes de entrar em conceitos e considerações mais técnicas, a nobreza deste material natural, exige uma apresentação mais generalista, levando às origens do próprio nome.

O termo argila, teve origem na palavra grega *argilos*, proveniente da expressão *argos*, que significa branco, mais tarde surgindo a palavra latina *argilla*.

Graças às suas propriedades e características, a argila é uma substância natural de grande versatilidade, tendo variadíssimas aplicações e sendo um objecto de estudo nas mais diferentes áreas. Tal facto, torna de difícil consenso uma definição de argila, sendo adoptada aquela que mais se enquadra na área profissional, técnica ou científica, onde é utilizada.

Gomes (1988; 2002), refere várias definições de argila, consoante os domínios de aplicação.

Dando alguns exemplos, um ceramista define argila como um material natural que adquire plasticidade quando é misturado com água em quantidades adequadas. Para um sedimentologista, a argila é um termo granulométrico, cujas partículas possuem d.e.e. inferior a 2 μm. Um petrologista vê a argila como uma rocha, sendo um agregado de partículas minerais, enquanto um mineralogista encara a argila como um mineral ou misturas de minerais, onde predominam os minerais argilosos que são silicatos hidratados de estrutura essencialmente filitosa, onde para além de Si, O, OH e H_2O, podem participar catiões como Al, Mg, Fe, K, Ca, Na. Para um pedólogo, trata-se da fracção de um solo mais activa com partículas de dimensões coloidais (< 0,1 μm) e onde se dá a fixação reversível de catiões e aniões como NH^+_4, K^+, PO^{3-}_4, NO^-_3, etc. Finalmente para o leigo, a argila ou barro é um material natural onde, quando húmido, a bota se enterra e agarra ou onde a bota escorrega.

Diferente do conceito de argila, é o conceito de mineral argiloso, fazendo este, parte da constituição daquele. Mineral argiloso, pertence ao grupo dos Filossilicatos, sendo fundamentalmente um aluminossilicato hidratado, geralmente cristalino, contendo na sua estrutura elementos como o Al, Mg, Fe, Ca, K, Na e outros na forma catiónica e estruturalmente apresenta-se em camadas e folhas, ou mais raramente em cadeias ou fitas.

Por último, o conceito de material argiloso, tem toda a propriedade de existir, visto haver na natureza, materiais geológicos que na sua composição integram uma componente argilosa com maior ou menor importância, quer em termos granulométricos, quer em termos mineralógicos. É o caso de solos argilosos que possuem teores elevados em minerais argilosos e textura argilosa, mas também algumas rochas como argilitos xistosos, xistos argilosos, onde os minerais argilosos têm uma participação significativa, tornando

estas rochas como potenciais matérias-primas na indústria cerâmica, particularmente no fabrico de mosaicos de pavimento e revestimento (Gomes, 2002).

5.1.1.1. A Argila na Indústria Cerâmica

De acordo com a sua composição mineralógica, as argilas podem ser monominerálicas ou poliminerálicas. No primeiro caso, a argila é constituída essencialmente por um mineral argiloso; é o caso do caulino em cuja composição prevalece o mineral Caulinite. No segundo caso, a argila tem na sua composição dois ou mais minerais argilosos.

Os minerais argilosos, com partículas de pequenas dimensões, quando misturados com água, conferem à argila plasticidade, aptidão à moldagem ou trabalhabilidade e capacidade para conservar a forma após secagem e cozedura.

Quimicamente, se as argilas tiverem um alto conteúdo em Al_2O_3, se forem bastante ricas em Caulinite e se o ferro for vestigial, são matérias-primas particularmente boas para a fabricação de cerâmica fina, porcelana, cerâmica técnica, refractária e sanitária.

Se a concentração em Al_2O_3 se mantiver alta, se a Caulinite estiver presente em quantidades consideráveis e se a argila contiver uma baixa proporção em compostos de ferro, então a sua utilização poderá ser direccionada para o fabrico de produtos cerâmicos, como o grés e azulejos.

Se a argila possuir baixas concentrações em Al_2O_3 e alta proporção em compostos de ferro, e também em carbonatos de cálcio, constituirá a base da cerâmica do barro vermelho, nomeadamente a olaria e a cerâmica de construção.

A indústria cerâmica recorre fundamentalmente de dois tipos de argilas: argilas especiais e argilas comuns. As primeiras são obviamente mais puras, requerendo muitas vezes processos complexos de tratamento e purificação e por isso são matérias-primas mais onerosas, estando destinadas a elaboração de materiais cerâmicos mais nobres, graças às suas propriedades. O seu valor económico está também associado à sua raridade, pois os depósitos de argilas especiais são escassos, apresentando uma volumetria menor que os de argilas comuns.

As argilas comuns são mais vulgares, apresentam uma composição mineralógica mais heterogénea do que as anteriores, podendo conter minerais argilosos de vários grupos, com predominância para os da Caulinite e das Micas. Têm sempre fortes contributos de SiO_2, são mais pobres em Al_2O_3, podendo ser mais calcíticas, ou mais dolomíticas. A distribuição granulométrica do seu grão, evidencia uma predominância das classes mais grosseiras, podendo ser mais ou menos siltosas e/ou arenosas.

Quer as argilas especiais, quer as argilas comuns, englobam vários tipos de argilas, consoante as suas características e os fins para os quais elas melhor se adaptam.

Argilas Especiais	China clay (caulino) Fire-Clay (argila refractária) Ball-Clay (argila plástica e refractária) Argilas fibrosas Bentonite
Argilas Comuns	"Brick-Clay" "Pottery-Clay"

Na Figura 17, representa-se uma classificação das argilas, para uso cerâmico, baseando-se na cor após queima a 950 ºC, 1250 ºC e 1450 ºC, em atmosfera oxidante, temperaturas essas, adequadas respectivamente à cerâmica vermelha ou de construção, à cerâmica branca e aos refractários.

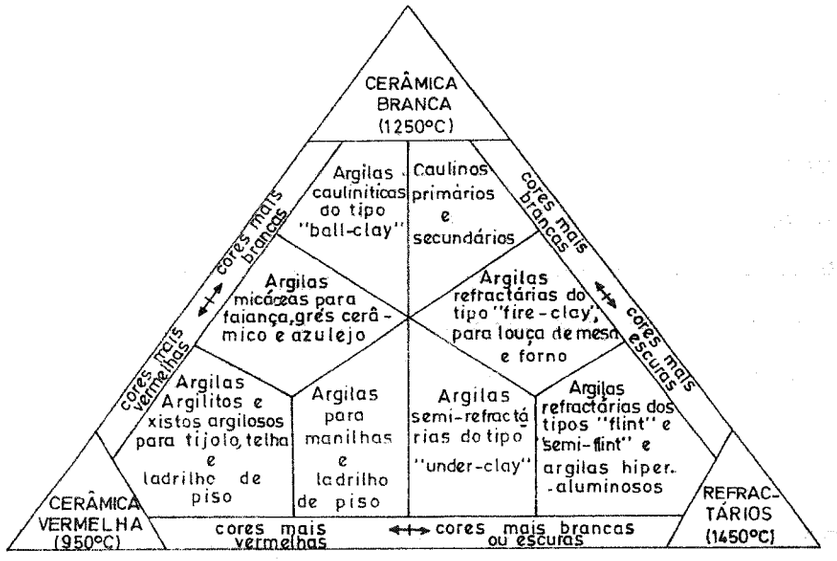


Fig. 17 - Classificação de argilas para uso cerâmico (Gomes, 1988, 2002)

5.1.1.2. China Clay ou Caulino

"China Clay" é uma argila e matéria-prima importante, constituída fundamentalmente por caulino, tanto que os dois termos são considerados sinónimos. Trata-se de uma argila primária ou residual que coze branco, funde a cerca de 1800 °C e é relativamente pouco plástica. É utilizada no fabrico de cerâmica utilitária, como porcelana e faiança, algumas peças refractárias, isoladores eléctricos, azulejos e grés sanitário e porcelânico.

Porém, em termos de aplicações industriais do caulino, as suas características e propriedades tornam-no particularmente versátil, podendo ser utilizado em indústrias tão distintas como a do papel, borrachas, plásticos, tintas, cerâmica, sendo ainda introduzida no fabrico de fibra de vidro, zeólitos sintéticos, fármacos, catalisadores, pesticidas, pastas de polir e tintas de impressão.

No entanto, no âmbito desta tese far-se-á referência somente à sua aplicação na indústria cerâmica.

O facto desta argila, ser um caulino, não significa que a sua composição seja monominerálica, isto é, constituída exclusivamente pelo mineral Caulinite, podendo participar no cortejo mineralógico, outros minerais argilosos, inclusivamente do mesmo

grupo da Caulinite, como a Haloisite, do grupo das Micas, como a Ilite e, ainda minerais não argilosos, tais como, Quartzo, Feldspato e minerais acessórios como Hematite, Goethite, Turmalina, Pirite, entre outros.

Quando as impurezas estão presentes em grande quantidade, isso reflecte-se na cor após cozedura, sendo o seu valor comercial fortemente penalizado. Estas impurezas são minerais, tais como, Anatase, Rútilo, Biotite e óxidos e hidóxidos de ferro que promovem a coloração das pastas cerâmicas. No entanto, não é só a composição mineralógica do caulino a condicionar a sua pureza, mas também o factor granulométrico que é preponderante, estando este dependente do transporte que o caulino tenha sofrido. Assim, em caulinos primários, ou residuais localizados junto da rocha parental, os minerais cromáticos atrás referidos ocorrem em regra, nas fracções superiores a 20 μm. Se o caulino já sofreu algum transporte, sendo por isso um caulino secundário ou sedimentar, aqueles minerais vão pertencendo a fracções cada vez mais finas, à medida que a distância à sua origem for aumentando.

Assim, os caulinos secundários são mais finos e plásticos do que os caulinos primários, no entanto, têm maior probabilidade de conter minerais contaminantes, matéria orgânica e a própria Caulinite apresenta cristais de diâmetro médio mais pequeno, maior irregularidade e cristalinidade mais fraca. Na realidade, um caulino primário, ou residual assemelha-se muito a uma rocha feldspática alterada, pelo que não evidencia uma plasticidade típica das argilas, pois a sua fracção argilosa é relativamente pequena, rondando os seus teores, em média, valores entre 10 e 25 %. Uma grande parte das vezes, este caulino em bruto, para ser comercializado, tem que sofrer processos de refinação, resultando daí, o denominado caulino lavado, elevando os teores de Caulinite até aos 80 – 95 %, mas onde poderão estar presentes, todos os minerais atrás referidos; seguramente, aqueles que eram acessórios, agora estarão em menores quantidades.

Sem dúvida que são os teores de alumínio, de ferro e de titânio aqueles que maior importância têm nas características de um caulino, contribuindo para uma classificação baseada na concentração daqueles elementos. Uma elevada percentagem em Al, na composição química sob a forma Al_2O_3 confere a esta argila alta refractaridade, enquanto altas concentrações nos óxidos de ferro sob a forma de Fe_2O_3 e de titânio sob a forma de TiO_2, significam capacidade de coloração.

Lucas (1991), refere que um caulino pode considerar-se de qualidade superior se a percentagem em Al_2O_3 for igual ou superior a 36 % e os valores para o Fe_2O_3 se situarem no máximo entre 0,9 e 1,1 % e para o TiO_2 entre 0,3 e 0,5 %. De qualquer forma, a soma destes dois óxidos deverá ser inferior a 1,1 %, atendendo ao facto deles reagirem entre si formando óxidos corados.

De seguida mostra-se, segundo Abajo (2000) a fórmula química teórica, o peso molecular e a percentagem em peso de um caulino puro e onde se pode observar a existência somente de três componentes: sílica, alumína e água.

Fórmula química: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

↓ ↓ ↓

Peso molecular: $101{,}957 + 2 \times 60{,}08 + 2 \times 18 = 258{,}1266$

↓ ↓ ↓

Percentagem em peso: $39{,}50 + 46{,}55 + 13{,}95 = 100$

O caulino, sendo uma argila, é resultado da alteração de rochas feldspáticas pré-existentes através de alteração deutérica e/ou meteórica. Quando a água rica em CO_2 entra em contacto com a rocha, faz com que os elementos mais solúveis e alguma sílica sejam removidos. Está comprovado que o CO_2 atmosférico, pode triplicar a velocidade de decomposição do Feldspato potássico, através de reacções de hidrólise (Navarro, 1983). O SiO_2 restante e o alumínio, na presença da água, sofrem um processo de hidratação, transformando-se em caulino.

Segundo Gomes (2002) o processo de caulinização que decorre em depósitos residuais, poderá ter lugar segundo dois mecanismos distintos:

a) Processo directo

$$2Na(Al.Si_3)O_8 + H_2O + H^+ \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2Na^+$$

Na – Feldspato Caulinite Quartzo

b) Processo indirecto (via Moscovite ou Ilite)

$$3K(Al.Si_3)O_8 + H^+ \rightarrow KAl_2(Al.Si_3)O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+ \text{ (greisenização)}$$
K-Feldspato Moscovite Quartzo

$$2KAl_2(Al.Si_3)O_{10}(OH)_2 + 3H_2O + 2H^+ \rightarrow 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ \text{ (caulinização)}$$

Para que a caulinização se processe, é necessário que o ambiente geológico e geoquímico seja ácido, permita a lixiviação meteórica dos catiões móveis e a relação Al_2O_3/SiO_2 seja alta.

A acidez do meio é garantida pelas águas ricas em gás carbónico proveniente do ar, ácidos orgânicos fúlvicos e húmicos, derivados da matéria orgânica, fluidos gasosos e líquidos hidrotermais ricos em SO_2, N_2, HF, CH_4, NaCl, KCl, entre outros e ácidos minerais provenientes da oxidação de sulfuretos. A lixiviação meteórica de catiões alcalinos e calco-alcalinos, tais como, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+ e K^+, existentes nas rochas feldspáticas, é particularmente desenvolvida em zonas tropicais e equatoriais, onde prevalecem climas húmidos e onde a precipitação é superior à evaporação, incrementando assim reacções de hidrólise. Os afloramentos rochosos devem-se apresentar suficientemente fracturados, facilitando assim a percolação de água. Geomorfologicamente, os terrenos mais favoráveis à caulinização são aqueles que permitem boas drenagens, para que os catiões móveis e a sílica livre possam ser facilmente removidos. A intensidade com que se verifica a remoção do silício e a acumulação do alumínio é tanto maior quanto mais intensa for a drenagem dos terrenos e a meteorização, podendo levar à formação de depósitos de Gibsite.

A remoção dos catiões também é facilitada pela oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+}, formando-se solos ferralíticos ou vermelhos, ou solos lateríticos.

A alta relação de Al/Si surge quando o silício é removido. Para que haja um ambiente propício à sua remoção, este deverá ser ácido, pois para pH baixos o Si é bastante solúvel, particularmente quando está na presença de K e Na que o mantém em solução, ao contrário do Ca e do Mg que tendem a floculá-lo, retendo-o durante a meteorização (Gomes, 1988). Ao contrário do Si, em meio ácido o Al é muito menos solúvel, sendo concentrado, formando polímeros Al-OH, ou Al-Si-OH.

No caso dos depósitos sedimentares, os produtos resultantes da alteração de maciços graníticos, gnaissicos e migmatíticos, são posteriormente depositados em bacias sedimentares, normalmente junto das suas bases, preferencialmente em ambientes lacustres, fluviais, estuarinos, lagunares e marinhos.

Estas jazidas são constituídas por horizontes intercalados de areias finas e grosseiras, mais ou menos enriquecidas em caulino, cascalheiras, estratos silto-argilosos, podendo estar presente ainda finas camadas de linhite.

Neste tipo de depósitos o caulino está associado a areias especiais, sendo aproveitado como subproduto, resultante da lavagem das mesmas.

Nos casos em que o caulino possui teores muito baixos de Caulinite ou Haloisite, não corresponde aos requisitos necessários impostos pelas indústrias consumidoras desta mtéria-prima, pelo que terá de passar por processos de refinação e beneficiação.

A refinação é um processo puramente físico, cujo objectivo é a obtenção das fracções mais finas, inferiores a 45 μm, recorrendo-se da separação granulométrica, através da lei de Stokes, ou por um processo de crivagem.

Os métodos vulgarmente utilizados, incluem separação por aeroflutuação e por elutriação. No primeiro caso, a separação é feita por via seca, sendo por vezes necessária a cominuição das partículas através de fragmentação, pulverização e posterior secagem que não deverá ultrapassar os 450 °C de temperatura, evitando-se assim a eliminação da água estrutural.

A elutriação é uma separação por via húmida, utilizando-se o processo de hidrociclonagem, ou através de centrífugas, ou ainda de tanques de sedimentação, seguindo-se uma fase de secagem até atingir valores de humidade inferiores a 10 %.

É de referir que o caulino classificado por via húmida, apresenta melhores qualidades do que aquele que é aeroflutuado, sendo por isso destinado a aplicações mais exigentes, tais como o fabrico de tintas, borracha, plástico, revestimento e carga no fabrico do papel e na cerâmica de melhor qualidade.

No caso particular da elutriação, a classificação pode ser efectuada através de um trommel, passando de seguida por hidroclassificadores, onde os grãos mais grosseiros saem por "underflow" e a suspensão de caulino por "overflow", sendo

encaminhada para uma bateria de hidrociclones, com vista à separação das areias mais finas. Na fase seguinte, a suspensão de caulino, após crivagem é encaminhado para tanques de decantação, onde se efectua o espessamento, promovendo-se, com o auxílio de um floculante, o enriquecimento em sólidos.

A fase final, passa pela desidratação da suspensão, através de filtro-prensagem, extrusão e secagem.

Este processo pode ser observado na Figura 18, que representa o diagrama de tratamento de areias e caulinos, utilizado pela Empresa Saibrais – Areias e Caulinos, S.A., no jazigo de Casal dos Braçais, situado entre Óbidos e Peniche. Esta unidade está preparada para a valorização de areias siliciosas e caulino.

Após o desmonte, o minério é descarregado numa torva, passa por um crivo que separa o estéril grosseiro, com dimensão superior a 100 mm. O material que continua no circuito, é canalizado para um trommel, onde as areias cauliníferas são desagregadas e sujeitas a nova separação dimensional das partículas. As partículas com dimensões superiores a 35 mm formam um tout-venant (35/100 mm), as inferiores a 7 mm seguem para uma nora e a fracção intermédia segue para um crivo vibrante, grelhas curvas e um crivo desaguador, criando-se as classes (seixo 15/35 mm), areão (7/15 mm), areão (5/7mm), areia média siliciosa (2,5/5 mm), areia média (0,1/5 mm) e areia fina (0,1/2,5mm). O material mais fino segue para hidrociclones, onde se efectua um corte a 40 μm, criando-se uma polpa de caulino que passa por um tanque de decantação e posteriormente é armazenada numa cuba, para homogeneização. Segue-se a filtro-prensagem e a secagem num secador de bandas, permitindo baixar o teor de humidade do caulino para, respectivamente 25 % e 13 %.

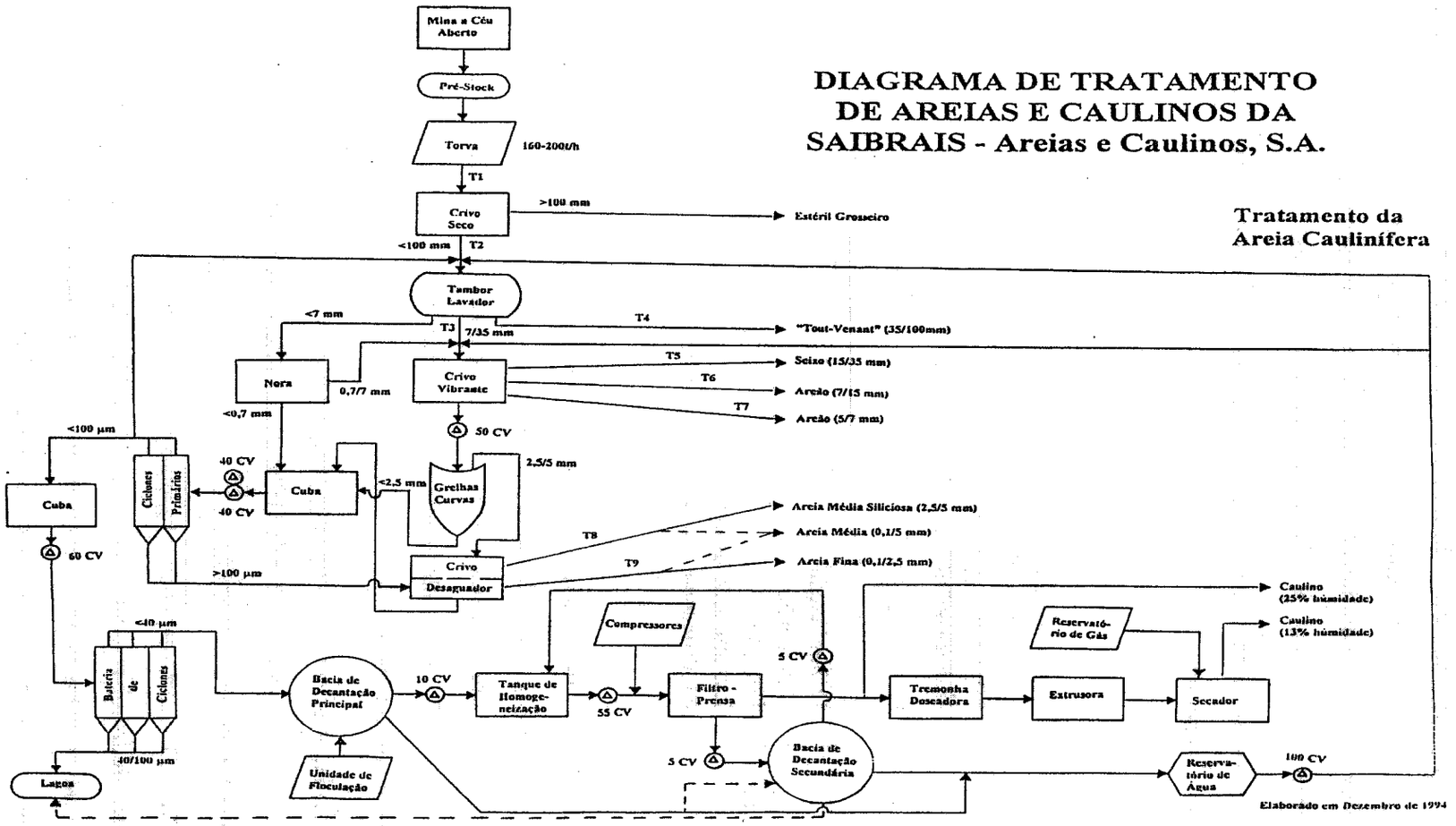


Fig. 18 – Diagrama de tratamento de areias e caulinos na unidade de Casal dos Braçais (gentilmente cedido por Saibrais – Areias e Caulinos, S.A.)

A beneficiação permite melhoramentos ao nível da partícula de argila, melhorando o grau de brancura, o brilho, a dimensão e forma da partícula, alterando parâmetros como a própria reactividade das superfícies, o melhoramento das propriedades tixotrópicas, a diminuição da abrasividade e o aumento da refractaridade e da capacidade de revestimento ou cobertura da substância mineral.

Segundo Gomes (2002), estas características podem ser obtidas através de vários métodos, abaixo mencionados:

Métodos Tradicionais	Filtração electromagnética de alto campo Floculação selectiva Flutuação com espumas Branqueamento
Métodos Avançados	Delaminação Calcinação Lotação Estruturação química Modificação química das superfícies das partículas

A filtração electromagnética, através de um campo magnético de alto gradiente e intensidade, permite a remoção de elementos contaminantes, como óxidos e hidróxidos de ferro, bem como minerais paramagnéticos, como é o caso da Anatase. Só o simples facto de haver remoção destes elementos, pode permitir um aumento em 2 a 3 % do grau de brancura do caulino.

A floculação selectiva, é aplicada particularmente para a separação da Anatase que é floculada com a adição de poliacrilamida de alto peso molecular, mantendo em suspensão a Caulinite ou a Haloisite.

A flutuação com espumas, baseia-se no processo de tornar as partículas contaminantes, hidrófobas, separando-as da Caulinite / Haloisite que são hidrofílicas. Para tal são adicionados certos agentes químicos denominados colectores, como por exemplo ácidos gordos e xantatos, fazendo com que as partículas de óxidos de ferro e de

titânio adiram a bolhas de ar introduzidas na base das células de flutuação, trazendo-as assim à superfície, sendo posteriormente removidas por transbordo.

O branqueamento permite uma melhoria das propriedades ópticas do caulino e para além de poder ser feito pelos métodos anteriormente descritos, é também utilizada a lixiviação do ferro de óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfuretos, com ácido sulfúrico, hipossulfito de sódio ou hidrogénio nascente (Zn + HCl) e a oxidação ou degradação da matéria orgânica, particularmente difundida nos caulinos sedimentares, com ozono ou derivados do cloro (ClO_2). Depois de reduzido o ferro de férrico para ferroso, este é retirado em solução, por filtração (Gomes, 2002).

Dentro dos métodos avançados, há a considerar a delaminação que, utilizando-se da clivagem basal dos cristais lamelares de Caulinite, denominados "livros", (Figura 19), pode-se promover a separação dessas lamelas, obtendo-se cristais mais finos. Este efeito pode ser obtido através de uma simples extrusão ou atrição, ou então laboratorialmente com o auxílio de ultrassons e processos químico-mecânicos, que associam aquela frequência sonora com produtos químicos.

Este método permite diminuir o tamanho dos cristais, melhorando substancialmente a brancura e diminuindo a viscosidade das suspensões.

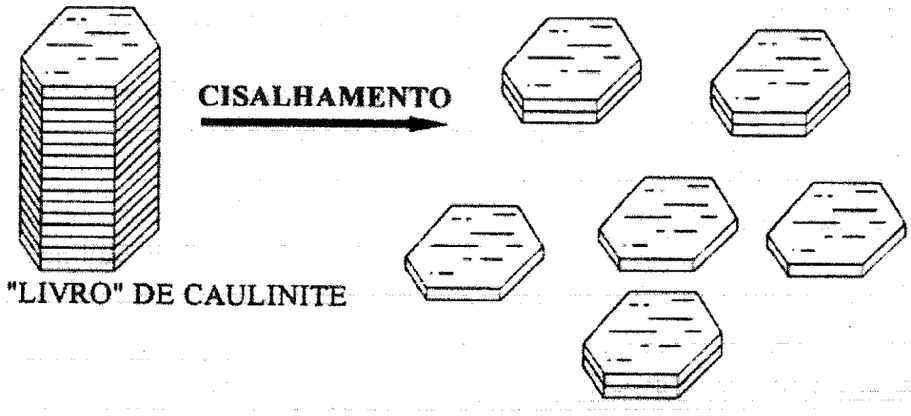


Fig. 19 - Delaminação da Caulinite por clivagem basal (Gomes, 2002)

A calcinação, implica uma transformação estrutural e química da Caulinite, permitindo a aglomeração das suas partículas, com consequente incremento da sua dureza e resistência à abrasão. Durante o aumento da temperatura, quando se atinge os valores entre os 650 e os 750 ºC, obtém-se uma calcinação parcial e a Caulinite passa

para um estado criptocristalino, perdendo água zeolítica, transformando-se em Metacaulinite ($Al_2O_3.2SiO_2$). A calcinação total obtém-se quando se atingem as temperaturas entre os 1000 e os 1050 ºC, formando-se Espinela Si-Al ($2Al_2O_3.3SiO_2$).

A lotação de caulinos, não é mais do que a mistura que se faz com vários tipos de caulinos e por isso com diferentes características e propriedades, conseguindo-se obter um produto comercial mais adaptável às exigências do cliente. Para que se consiga criar vários lotes de caulinos, é necessário o perfeito conhecimento de todas as características de cada caulino individualizado.

O caulino estruturado quimicamente, tal como o método da calcinação, permite a aglutinação das partículas de Caulinite, no entanto, neste último método as partículas possuem menos resistência à abrasão. Estas técnicas são particularmente utilizadas, para a preparação dos caulinos com vista à aplicação na indústria do papel.

A modificação química das superfícies das partículas, permite alterar certas características inerentes à Caulinite como o facto de serem hidrofílicas, oleofóbicas e organofóbicas, com o auxílio de compostos químicos que actuam como ligantes. Este procedimento permite a aplicação do caulino em indústrias como a da borracha e a dos plásticos.

Em Portugal, a distribuição dos depósitos desta matéria-prima, tem a particularidade dos caulinos residuais se concentrarem a norte do país, nos distritos de Aveiro, Porto, Braga e Viana do Castelo; os caulinos de origem sedimentar concentram-se mais a sul, nos distritos de Coimbra, Leiria, Santarém e Setúbal.

Na Figura 20, mostra-se a distribuição em Portugal continental dos depósitos não só de caulino, mas também de areias, argilas, saibro e seixo, visto em grande parte ocorrerem em conjunto.

É de referir que os depósitos de caulino residual estão situados na Zona Centro Ibérica do Maciço Hespérico, junto ao litoral, estão relacionados com granitos e gnaisses no bordo noroeste das formações magmáticas e metamórficas antepaleozóicas, em regiões tectonicamente muito fracturadas e cisalhadas (Gomes, 1988), levando à formação das suas jazidas. Há, no entanto em alguns locais, esta argila do tipo secundário, associada a bacias sedimentares que correspondem a depressões tectónicas situadas na bordadura do Maciço Hespérico.

Actualmente, em laboração encontram-se os depósitos do Outeiro (S. Vicente de Pereira Jusã, Válega), Bustelo (Oliveira de Azeméis) e Campados (Esposende).

Relativamente aos depósitos de caulino sedimentar, para além daqueles associados aos do tipo residual, situam-se na Orla Meso-Cenozóica, também estes, junto ao litoral. Há a referir os depósitos de Chasqueira (Alvarães), Barqueiros (Esposende), Alhadas (Figueira da Foz), Arazede (Cantanhede), Olho Marinho (Vila Nova de Poiares), Casal dos Braçais (Peniche), Mosteiros Alcanede) e Rio Maior. Particularmente interessante é a jazida de Rio Maior, pela qualidade do seu caulino, com grande potencial para a indústria cerâmica, sendo um subproduto da extracção das areias quartzosas, representando 8 % do seu peso.

Outra jazida do tipo sedimentar, com interesse económico apreciável, é o de Casal dos Braçais, no Concelho de Óbidos, com reservas superiores a 2,5 Mt de caulino lavado. O depósito é constituído por aluviões formados por vários tipos de calhaus rolados, areias siliciosas com matriz argilosa e grés argiloso, perfazendo uma espessura com cerca de 60 m. O caulino surge numa concentração inferior a 10 %, supondo-se que 95 % tenha sido transportada, apresentando-se por isso muito regular e muito fina (65 % da Caulinite encontra-se abaixo dos 2 μm).

As reservas nacionais para o caulino sedimentar, apresentam valores bastante generosos, chegando a 27 milhões de toneladas de caulino lavado, dos quais 24 correspondem ao jazigo de Rio Maior.

Segundo Gomes (2002), actualmente, a produção de argilas especiais, plásticas e refractárias, ronda em Portugal as 100.000 toneladas/ano e, a produção de caulino regula por 200.000 toneladas/ano.

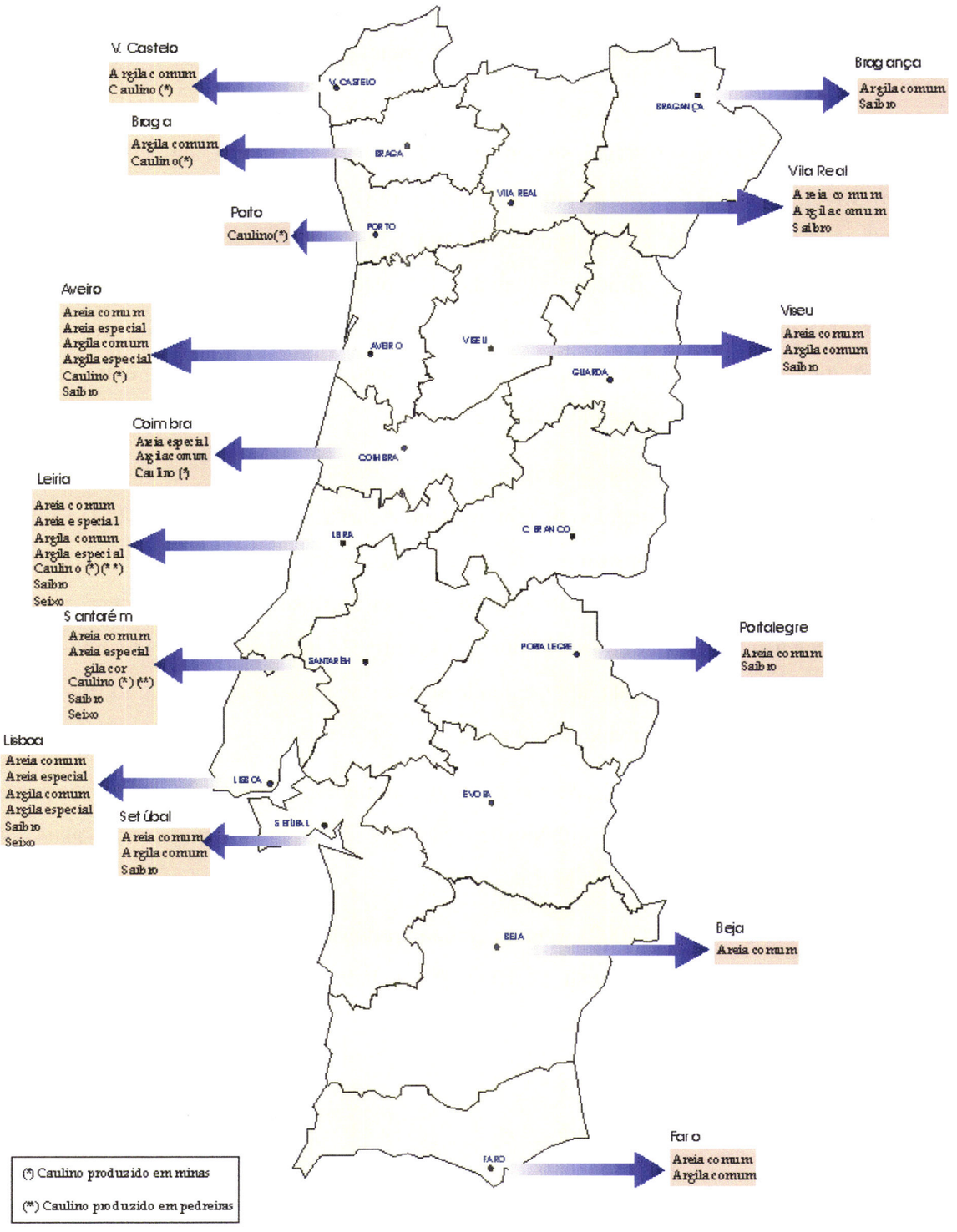


Fig. 20- Centros de produção de areias, argilas, caulino, saibro e seixo
Fonte: http://www.igm.ineti.pt/indices/pal-chave/argilas.htm

5.1.1.3. *"Fire Clay"* ou Argila Refractária

São argilas que apresentam baixos teores em óxidos e hidróxidos de ferro, em magnésio e em alcalis e altos valores em alumina. Por este facto, podem ser classificadas como sílico-aluminosas se contiverem até 46 % de Al_2O_3 e, em aluminosas se o contributo de alumina for superior a este valor. Composicionalmente são argilas caulinítica, onde este mineral apresenta ordem estrutural média, ou haloisíticas, podendo conter ainda Quartzo, Mica, Diquite, Ilite, Montmorilonite, interestratificados de Ilite-Montmorilonite e matéria orgânica.

Este tipo de argilas normalmente está associado a depósitos de carvão, podendo surgir em níveis intercalados ou por baixo deste, por isso chamar-se "underclay", como sucede em Inglaterra em terrenos do Carbónico, no Yorkshire.

A sua refractaridade não é inferior a 1500 ºC, com cone piroscópico equivalente entre 33 e 35, apresentando cor marfim, ou castanho claro, ou ainda cinzento claro, após cozedura.

São destinadas ao fabrico de cerâmica ornamental, louça de mesa e de forno (*stoneware*), onde a refractaridade é desejada; também os cones pirométricos utilizados nos fornos cerâmicos para a determinação da temperatura de cozedura, são fabricados por uma pasta à base desta argila.

Argilas mais refractárias que as *"fire clays"*, são as denominadas *"refractory clays"* que compreendem a *"flint clay"*, ou *"semiflint clay"*, que relativamente às primeiras contêm maior quantidade de Caulinite relativamente ordenada e por isso maior percentagem de alumina, que pode provir também do forte contributo de hidróxidos de alumínio, tais como: Gibbsite, Bohemite e Diásporo. São argilas pouco plásticas, a não ser que sejam, previamente sujeitas a moagem intensa, são duras, compactas de fractura concoidal e muito abrasivas. A sua refractaridade deve-se, em grande parte, ao facto dos grãos de Caulinite estarem inseridos num cimento silicioso e aluminoso e o contributo dos alcalis ser inferior a 1 %. São particularmente empregues no fabrico de tijolo refractário, para revestimento de altos-fornos na indústria metalúrgica.

A sua jazida difere das anteriores, estando em Portugal associadas a cavidades cársicas, provenientes da dissolução do calcário do Batoniano, como em Andorinha

(Cantanhede), onde as cavidades ou poros de dissolução preenchidas com este tipo de argila são sobrepostas por areias feldspáticas e cauliníticas.

5.1.1.4. "Ball Clay" ou Argila em Bolas, Plástica e Relativamente Refractária

As "ball clay" são argilas sedimentares, altamente plásticas, com granulometria extremamente fina, onde cerca de 50 a 90 % das suas partículas possuem diâmetro esférico equivalente inferior a 1 μm. Comparativamente com o caulino e com as "fire clays", as argilas em bolas são bastante mais plásticas, mas menos refractárias.

O seu nome tem origem no processo extractivo, onde eram retiradas do maciço em forma de cubos com cerca de 25 cm de aresta, sendo posteriormente rolados por gravidade, pelos degraus das explorações a céu aberto até às cotas inferiores, seguindo-se o seu carregamento em vagonetas. Graças à sua plasticidade, a argila que inicialmente tinha uma forma cúbica, após ter sido rolada pelos degraus da exploração, as arestas ficavam suavizadas, conferindo-lhe uma forma esferoidal.

Trata-se de uma argila constituída por Caulinite de baixo grau de ordem estrutural, ou Caulinite desordenada, ou ainda denominada Caulinite D, cuja participação pode atingir os 75 %. Outros minerais que figuram na sua composição são as Micas, Quartzo, Clorite, Montmorilonite, interestratificados formados por este último mineral argiloso juntamente com Ilite ou Caulinite e ainda matéria orgânica.

Sendo uma argila sedimentar, foi sujeita a erosão, transporte e deposição, fundamentalmente em ambientes lacustres e deltaicos, próximos da rocha mãe, que de uma maneira geral são maciços graníticos ou gneissicos, já com um elevado grau de alteração, apresentando caulinização intensa. Os depósitos, normalmente estratificados, podem possuir concentrações significativas de Quartzo e de Micas, no entanto com uma granulometria semelhante à dos minerais argilosos. Possui por isso a particularidade das suas composições, texturas e propriedades sofrerem alguma variabilidade lateral e vertical, dentro do mesmo depósito, sendo necessário o profundo conhecimento da jazida, no sentido da realização de um plano de lavra adequado, com vista a uma extracção, a mais selectiva possível, para a concretização de lotes de diferentes qualidades.

Nos afloramentos, as "ball-clay" podem-se apresentar com tonalidades cinzentas, castanhas ou pretas, consoante a maior ou menor presença de matéria orgânica figurada ou não que, na última forma contribui de certa maneira para o aumento da plasticidade destas argilas. No entanto, este material após queima, é destruído, permitindo assim tonalidades mais claras. Na realidade, devido às baixas percentagens em óxidos corantes, como ferro e titânio, estas argilas, após cozedura ou queima, evidenciam cores claras, marfim, amarelo acinzentado ou creme claro, quando queimadas a temperaturas altas.

Devido a estas características cromáticas, as "ball-clay" são empregues no fabrico de pavimentos gresificados e revestimentos porosos de pasta branca, bem como em grés porcelânico e produtos onde a brancura é um requisito importante (Barba *et al.*, 1997).

As "ball-clay" que são largamente usadas na indústria cerâmica, quando possuem altos níveis de pureza, apresentam elevada plasticidade que confere às peças uma alta resistência mecânica, quer em seco, quer em cozido, permitindo ainda que a cozedura possa fazer-se num intervalo de temperaturas relativamente amplo. Pode, este tipo de argila, ser incorporado até 30 % em pastas para a produção de pavimentos e revestimentos, grés sanitário e porcelana eléctrica e até 25 % em faiança utilitária. Estas argilas são ainda aplicadas na indústria dos refractários silico-aluminosos.

Aproximadamente a 1800 °C, a sua estrutura retrai-se e adensa-se, pelo que dificilmente as "ball-clay" podem ser usadas isoladamente na cerâmica, devido à sua retracção excessiva, devida à evolução de voláteis (vapor de água e CO_2). São por isso adicionadas a outras argilas menos gordas, nomeadamente argilas caulinítica, conseguindo-se assim um bom compromisso entre plasticidade/trabalhabilidade e retracção após cozedura.

Assim, a contribuição das "ball-clay" em pastas cerâmicas é variável consoante o produto final. Por exemplo, para porcelanas eléctricas, a incorporação deste tipo de argila pode chegar até aos 40 %, atendendo ao facto que as propriedades mais importantes são a plasticidade, a resistência mecânica e a vitrificação, em detrimento da cor. Em contrapartida, nas pastas para porcelana fina, certas "ball-clay" não deverão ultrapassar os 7 %, visto poderem afectar a cor branca e a translucência destes materiais cerâmicos.

A nível mundial, há a referir que os maiores depósitos e onde se extrai as ball-clay de melhor qualidade situam-se nos EUA, nos Estados do Kentucky, Texas e Tennessee, onde neste último, estas argilas se apresentam completamente brancas pela ausência de

matéria orgânica. As "ball-clay" americanas são destinadas ao fabrico de faiança de pavimento e revestimento, de refractários, louça sanitária, olaria e ainda nas indústrias do papel, tintas, borracha, etc.

Outros depósitos de referência mundial localizam-se em Inglaterra, nas regiões de Devon e Dorset, onde as "ball-clay" são caracterizadas pela elevada plasticidade e ausência de compostos de ferro, permitindo a sua utilização em porcelana de ossos ("bone china"), conferindo maior plasticidade às pastas cerâmicas, e maior resistência mecânica, sem afectar a cor e a translucência destes corpos cerâmicos.

De referir ainda os depósitos da República Checa, com destaque para o depósito de Cheb e, em França, para os depósitos das bacias de Charentes e Provins.

Em Portugal, os depósitos desta matéria-prima localizam-se em terrenos Pliocénicos, na região entre Pombal e Leiria e de Aguada de Baixo, em Águeda.

5.1.1.5. Bentonite

A bentonite é uma argila constituída essencialmente por Esmectites dioctaédricas, com especial relevo para a Montmorilonite, e termos intermédios entre este mineral e a Beidelíte e a Nontronite.

As argilas bentoníticas apresentam aparência e tacto gorduroso, possuem cores variadas, branco, verde, azul, rosa e creme, têm granulometria muito fina, elevada plasticidade, baixa refractaridade e, ainda, possuem a particularidade de aumentarem entre dez a vinte vezes o seu volume quando em contacto com meio aquoso.

A bentonite é uma argila residual proveniente da alteração deutéria ou meteórica de cinzas ou tufos vulcânicos, de rochas lávicas de carácter químico ácido ou intermédio, como riólitos, dacitos e andesitos. Rochas ricas em silício, em alumínio e ferro e com alguma percentagem de magnésio, quando sujeitas a lixiviação em meio aquoso rico em catiões de cálcio e magnésio, podem dar origem a argilas montmoriloniticas por decomposição de Feldspatos sódicos e potássicos.

Também rochas básicas, diabases e basaltos, por acção do intemperismo podem dar origem a minerais do grupo da Esmectite. Foi o que se passou com os derrames basálticos existentes na faixa meridional brasileira e que se estendem até ao Uruguai, onde em solos

lateríticos e meios húmidos permitiram a formação de Montmorilonite e Nontronite (Sousa Santos, 1989).

De uma maneira geral consideram-se dois tipos de bentonites: bentonites que incham *("swelling bentonites")* e bentonites que não incham *("non-swelling bentonites")*, também chamadas metabentonites, que na sua constituição para além dos típicos minerais do grupo da Montmorilonite podem figurar interestratificados Ilite-Montmorilonite. O termo "inchar", para explicar a variação de volume nas bentonites, refere-se ao aspecto macroscópico e nada tem a ver com a expansão por hidratação dos espaços entre planos estruturais basais (001), característica dos minerais argilosos do grupo da Esmectite, e que está relacionada com este componente básico, típico das bentonites.

As bentonites que incham possuem a propriedade única de incharem para valores de volume até vinte vezes o seu volume no estado seco. Quando submersas em água entram em suspensão espontaneamente, formando um gel tixotrópico, sendo possível permanecerem neste estado durante meses.

Quimicamente estas bentonites apresentam teores consideráveis de metais alcalinos e alcalino-terrosos, sendo o sódio o catião de troca predominante. Estas bentonites sódicas produzem suspensões de elevada viscosidade, graças à sua estrutura cristalina, composição química, carga eléctrica superficial, elevada superfície específica e forma lamelar das suas partículas, fazendo dela a matéria-prima por excelência para a constituição de lamas de sondagens, permitindo assim a remoção de *"cuttings"* provenientes da perfuração. Para além desta aplicação, as bentonites sódicas são utilizadas como ligante de areias em moldes para a fundição, como pelotizante de minérios de ferro, como impermeabilizante de sistemas de rega e de retenção e tratamento de resíduos industriais sólidos e líquidos e ainda na indústria química, farmacêutica e cerâmica. Pode eventualmente ser utilizada na cerâmica, misturadas com outras argilas magras, para lhes aumentar a plasticidade. É uma argila que funde a cerca de 1200 ºC.

As maiores produções mundiais de bentonite sódica provêm dos E.U.A., dos estados de Wyoming, Dakota do Sul e Montana.

As bentonites que não incham, não evidenciam tixotropia e mineralogicamente são semelhantes às anteriores, diferindo destas essencialmente nos catiões de troca, que são predominantemente o cálcio e o magnésio. Ao substituir-se o sódio nas bentonites sódicas, por cálcio ou magnésio, as bentonites perdem a capacidade de formar géis tixotrópicos,

floculando. Nas bentonites que não incham, se se verificar uma troca total dos seus catiões pelo sódio, através da activação com carbonato de sódio, então elas adquirem a capacidade de dispersão em água e de inchar, mas só se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em baixa proporção. A activação sódica dá-se através da seguinte reacção:

$$\text{Ca-bentonite} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + \text{Na-bentonite}$$

Este processo é particularmente interessante, visto as reservas de bentonite sódica serem mais escassas do que as reservas de bentonite cálcica e, aquela possuir maior variedade de aplicações industriais do que esta.

Em termos de aplicações industriais, há algumas comuns aos dois tipos de bentonite, no entanto existe uma que parece ser consequência de o cálcio ou o magnésio serem os catiões trocáveis. Assim, por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, ácido sulfúrico por exemplo a temperatura de 90-100 °C, a bentonite que não incha produz argilas activas que são utilizadas na descoloração ou branqueamento de óleos minerais, vegetais ou animais. A bentonite sódica não responde satisfatoriamente a este tratamento ácido por ser decomposta totalmente (Gomes, 1988).

Depósitos de bentonites cálcicas de expressão mundial ocorrem nos E.U.A., nos estados do Mississipi, Texas e Arizona, e na Alemanha, França, Japão, Itália e China.

A argila *"fuller`s earth"*, ou "terra fuller", é fundamentalmente uma argila montmorilonítica cálcica, onde podem estar presentes interestratificados de Ilite-Montmorilonite ou de Clorite-Montmorilonite e ainda minerais argilosos fibrosos do grupo da Palygorskite. Na realidade, é difícil a diferenciação entre a "terra fuller" e a bentonite que não incha, devido à semelhança na composição mineralógica e nas propriedades dos catiões de troca. A diferença reside no facto da bentonite cálcica só conseguir a clarificação de óleos através de uma activação ácida, enquanto que a *"fuller`s earth"* fá-lo mesmo no estado natural.

Assim, este tipo de argila possui propriedades que a torna excelente para a absorção de gorduras e óleos e clarificação de óleos, bem como absorvente de certos compostos químicos, sendo usado como condicionador de solos, fixando fungicidas e insecticidas. São ainda, bons auxiliares de filtração, como agente absorvente para limpeza de soalhos, não tendo no entanto aplicação cerâmica.

Embora este tipo de argila possa ter sido formado a partir de cinzas vulcânicas, ela não evidencia na sua constituição vidro vulcânico, como acontece com as bentonites cálcica e sódica, o que sugere que a rocha mãe tenha sofrido um maior grau de lixiviação e alteração.

Os principais produtores de "fuller`s earth" são: E.U.A., Inglaterra, Itália, Argélia, e Espanha.

Considerando a produção de bentonites e de *"fuller`s earth"*, os E.U.A., é o país mais importante neste domínio, seguindo-se a Grécia, Alemanha, Itália, Turquia, Japão, China e Brasil. O Quadro XII, mostra a produção mundial de bentonite e de *"fuller's earth"*, referente a 1999, e nele se observa que um terço dessa produção tem origem nos E.U.A.

Quadro XII - Principais produtores de bentonite e respectivas produções referentes ao ano de 1999

Países	Produções (em milhares de toneladas)
EUA – bentonite	3.800
EUA – fuller`s earth	2.350
Grécia	900
Alemanha	500
Itália	500
Turquia	500
Japão	445
China	350
Brasil	220

Fonte: Gomes, 2002

5.1.1.6. Argilas Fibrosas

As argilas fibrosas são constituídas por minerais argilosos fibrosos do grupo da Palygorskite e da Sepiolite. A Atapulgite é uma argila fibrosa rica em Palygorskite, sendo a sua designação puramente comercial. A cor que a argila apresenta pode variar desde o branco ao rosa claro, se se encontra no estado seco, e rosa escuro ou acinzentado quando no estado humedecido.

Quer a Atapulgite, quer a Sepiolite, crê-se que tenham uma origem hidrotermal ou metassomática, sucedendo-se uma fase de transporte e deposição. Um exemplo

emblemático de depósitos de Sepiolite sedimentar é o de Sinya, na Tanzânia, onde os sedimentos lacustres de idade Neogénica, provenientes do vulcão Kilimanjaro, foram transportados pelas águas de escorrimento das zonas mais altas e que fluíram através de rochas basálticas até serem aprisionadas num lago no sopé daquela montanha.

A rocha mãe que dá origem a estas argilas fibrosas pode no entanto ser de natureza granítica, gnaissica, basáltica e até calcários cristalinos.

De uma maneira geral os depósitos destas matérias-primas são escassos, encontrando-se em França, onde a Sepiolite e a Atapulgite constituem a parte superior de depósitos de argilas refractárias caulinítícas. O principal depósito europeu encontra-se em Espanha na região de Vallecas, próximo de Madrid, onde a Sepiolite se apresenta estratificada com possanças de vários metros, de cores acinzentadas dentro de uma formação evaporítica do Terciário.

Os E.U.A. são os principais produtores a nível mundial, de Atapulgite, de onde surgiu o nome deste mineral que se encontra em formações Miocénicas na área de Quincy-Attapulgus, no Sul da Geórgia e Norte da Florida. Também a Austrália possui importantes reservas desta matéria-prima.

No que diz respeito a aplicações industriais, na cerâmica, a sua utilização é reduzida, incidindo fundamentalmente na produção de esmaltes à base de magnésio, pelo facto da Atapulgite e Sepiolite, conterem teores relativamente elevados deste elemento. A Atapulgite da região francesa de Argenteuil, utiliza-se na fabricação de porcelana de Sévres e a Sepiolite é introduzida em composições de pastas para azulejos porosos electroporcelanados e louça sanitária. Devido à sua notável porosidade, também pode ser aplicada na produção de ladrilhos refractários isolantes.

Estas matérias-primas, graças aos hábitos alongados dos seus minerais fibrosos, dificilmente floculam, desenvolvendo por isso boa viscosidade nas suspensões ou dispersões aquosas. Este efeito é particularmente sentido em meios com altos teores de electrólitos ou águas salgadas, pelo que possuem bom desempenho como lamas de sondagens naqueles ambientes. São ainda usadas como agentes suspensores em tintas, fertilizantes, produtos farmacêuticos, medicinais, cosméticos e como absorventes utilizados em camas para animais domésticos e tratamento de óleos e gorduras.

5.1.1.7. Argila Comum

A argila comum é a mais abundante na natureza, sendo utilizada no fabrico de produtos cerâmicos de valor comercial, relativamente menor, sendo a sua produção menos exigente, no que diz respeito à qualidade, do que as argilas especiais.

São argilas fundamentalmente de coloração avermelhada, empregues no fabrico de materiais para a construção civil, como tijolos, telhas, azulejos, ladrilhos, tubos cerâmicos e ainda utensílios para uso doméstico e decorativo.

Devido às suas características, as argilas comuns proporcionam a formação de corpos cerâmicos mais porosos e por isso mais absorventes que todas as argilas já referidas.

A argila comum ocorre, particularmente, concentrada em depósitos sedimentares do Terciário e do Quaternário, com diferentes origens, como a glaciar, eólica, fluvial ou marinha. Formam-se geralmente em zonas continentais, por alteração de rochas ricas em Feldspatos, nomeadamente granitos e gnaisses, podendo formar depósitos residuais ou sedimentares.

São argilas com maior variabilidade composicional do que as argilas especiais, caracterizando-se por possuírem baixa fusibilidade, cozendo a temperaturas entre 900 e 1050 ºC, constituindo a base dos sectores da cerâmica estrutural ou de construção e da olaria.

Estas matérias-primas, normalmente contêm baixos teores da fracção argilosa que poderão rondar entre os 30 e os 50 %, significando um fraco contributo de finos e uma presença assinalável de areia e silte. Por isso, a distribuição granulométrica das suas partículas revela um grão de tamanho mais grosseiro que as argilas especiais; no caso particular das argilas comuns, as partículas inferiores a 2 μm aparecem em menor percentagem, sendo frequente granulometrias superiores a 20 μm, podendo chegar aos 200μm. Consoante o contributo em minerais argilosos, em substâncias naturais não plásticas, como a areia, em matéria orgânica não figurada, o tipo e teor de sais solúveis, o tipo de iões adsorvidos, substâncias contaminantes e bem como o tamanho médio das suas partículas, podem ser consideradas como argilas gordas ou magras, reflectindo assim o seu grau de plasticidade.

Na Figura 21, ilustra-se a diferença em termos de composição granulométrica entre uma argila muito plástica (gorda) e uma argila pouco plástica (magra).

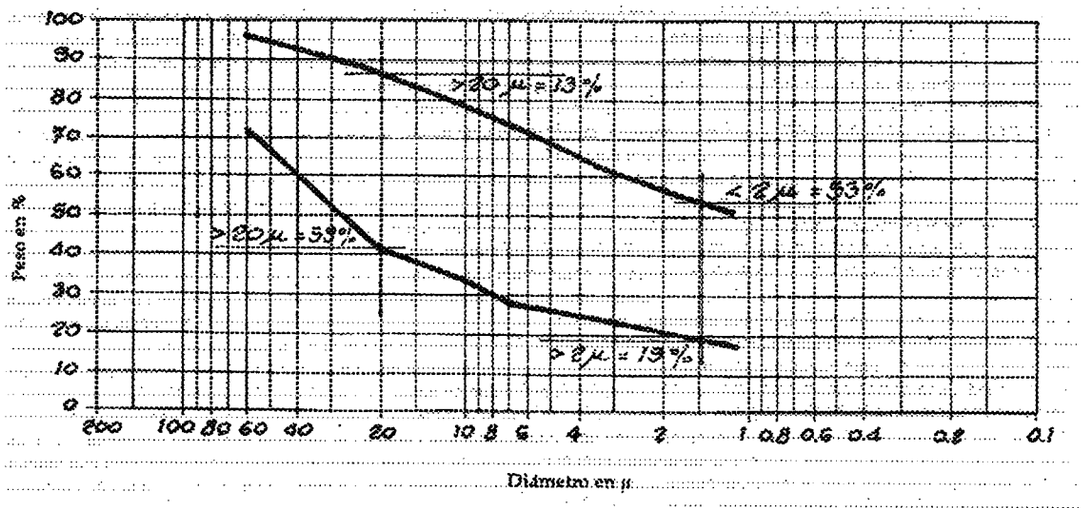


Fig. 21 - Curvas granulométricas de argilas comuns
Fonte: Facincani, 1992

Como se pode constatar pela análise do gráfico, a curva granulométrica de uma argila excepcionalmente gorda, revela um contributo das partículas inferiores a 2 μm, na ordem dos 53 %, enquanto a fracção mais grosseira fica-se pelos 13 %. Ao contrário desta, a argila magra mostra os valores completamente opostos.

Graças a esta heterogeneidade composicional, torna as argilas comuns muito versáteis, no que diz respeito às suas aplicações cerâmicas, proporcionando uma gama bastante alargada de produtos. Esta característica, também só é possível devido, a propriedades como a plasticidade, resistência mecânica em verde e em seco, retracção em seco e em cozido, intervalo de temperaturas de vitrificação e aspectos cromáticos após cozedura.

De facto, a argila comum pode ser altamente plástica, a tal ponto que a impossibilita de ser utilizada isoladamente em cerâmica, sendo necessária a sua mistura com matérias-primas não plásticas, como a areia. Por outro lado, também pode ser completamente não plástica, quando na sua composição a fracção argilosa não está presente de forma significativa. Assim, sectores como da olaria, procuram argilas plásticas, facilmente trabalháveis e moldáveis, podendo, no caso de argilas excessivamente gordas encontrar um equilíbrio adicionando materiais mais magros. A indústria da cerâmica estrutural, suporta naturalmente argilas com percentagens mais elevadas de partículas mais

grosseiras, e por isso matérias-primas de menor plasticidade, diminuindo assim a probabilidade de deformação por retracção excessiva e fendilhamento no produto final.

Estas argilas, também conhecidas por argilas do barro vermelho ou terracota, são constituídas maioritariamente por minerais dos grupos da Caulinite, da Ilite, Clorite e Montmorilonite, com uma proporção média a alta de óxidos de ferro, normalmente superior a 3 %, em peso. É aliás, a presença significativa de óxidos e hidróxidos de ferro nestas argilas que lhe confere uma coloração avermelhada. No entanto, poderão ter outras tonalidades, como cremes, cinzentos, esverdeados, consoante a sua composição mineral e o envolvimento de argilas ferruginosas.

As argilas com teores elevados em carbonatos, rondando os 50 a 70 %, são consideradas margas argilosas, podendo conter carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e de magnésio ($MgCO_3$) disseminados no seu seio, ou então em formas mais grosseiras. Quando a percentagem em óxidos de ferro não é inferior a 18 %, a argila depois de desagregada em água confere à suspensão uma cor ocre. Tanto uma como outra matéria-prima não são vulgarmente utilizadas no fabrico de cerâmica estrutural, por introduzirem defeitos no produto final, que serão referidos em capítulo adequado. Quanto muito, as argilas ricas em óxidos de ferro poderão ser usadas como corantes.

Os Feldspatos existentes nestas argilas apresentam-se com granulometria finíssima, comportando-se como inertes, reagindo contudo, com as partículas argilosas só em cozedura, onde passam a fazer parte da estrutura cristalina do material cozido.

Substâncias químicas, como sulfatos e sulfuretos, presentes na argila, são normalmente uma preocupação, visto serem responsáveis por uma série de eflorescências.

A matéria orgânica, frequentemente presente em quantidades assinaláveis, devido à capa superficial nos afloramentos, ao ser introduzida numa pasta em excesso poderá diminuir a porosidade e provoca roturas mais frequentes durante a secagem.

A argila comum compreende assim, dois tipos de argila consoante a sua aplicação: argila para olaria ou *"pottery clay"* e argila para cerâmica estrutural ou *"brick clay"*.

A argila para olaria ou *"pottery clay"*, é particularmente utilizada em cerâmica ornamental de terracota e deverá possuir um grau elevado de plasticidade, permitindo assim a sua moldagem e boa trabalhabilidade no torno de oleiro. Apresentam cores variadas desde o cinzento, a tonalidades esverdeadas até ao castanho avermelhado, conforme a sua composição mineralógica que inclui minerais argilosos e não argilosos. No

cortejo de minerais argilosos, figuram preponderantemente a Caulinite, Ilite, Montmorilonite, Clorite, Vermiculite e interestratificados. Os minerais não argilosos incluem o Quartzo, normalmente presente em concentrações significativas, Feldspatos, Micas, óxidos e hidróxidos de ferro, tais como Hematite, Goethite e Lepidocrocite, Pirite e carbonatos, que podem ser de cálcio (Calcite) ou de cálcio e magnésio (Dolomite).

Comparativamente com as argilas especiais, estas possuem baixos teores em Al_2O_3, cujos valores rondam os 15 a 25 % e concentrações baixas a médias de Fe_2O_3, normalmente inferiores a 10 %.

Após queima, o corpo cerâmico pode apresentar coloração variada, indo desde o amarelo-ocre, ao cinzento, castanho e vermelho, cores essas dependentes dos minerais presentes ricos em ferro, titânio e manganês, bem como da atmosfera do forno, existente aquando da cozedura.

Concentrações elevadas em CaO + MgO favorecem o aparecimento de uma coloração amarela-ocre. Esta cor surge quando margas carbonatadas estão sujeitas a cozimento a temperaturas entre 1000 e 1100 °C. A cor vermelha só persiste se a cozedura for até a uma temperatura de vitrificação incipiente, tornando-se mais escura depois de ultrapassar esse ponto.

Estas argilas possuem um intervalo de vitrificação entre os 1000 e os 1100 °C e uma fusão acentuada entre os 1150 e os 1330 °C, baixando este ponto de fusão quando diminui a relação $Al_2O_3/Fe_2O_3+K_2O+CaO+MgO$ (Gomes, 2002).

Argila para cerâmica estrutural ou "brick clay", é destinada à produção de tijolos maciços e furados, telhas, ladrilhos, azulejos e outros materiais cerâmicos, especialmente destinados à construção civil.

Trata-se de uma argila com menor plasticidade que a anterior, possuindo a suficiente, de forma a garantir a coesão e a trabalhabilidade para permitir conformação dos corpos cerâmicos, bem como a sua resistência mecânica a seco e após cozedura. Assim, esta matéria-prima é constituída por uma argila grosseira, com um contributo elevado da fracção silto-arenosa. A participação dos minerais argilosos é significativamente baixa, situando-se num intervalo entre os 20 % e os 50 %, podendo conter Ilite, Montmorilonite, Clorite, Caulinite e interestratificados. À semelhança da argila para olaria, nesta, podem ainda participar minerais como o Quartzo, Micas, fragmentos de rocha, carbonatos de cálcio e magnésio (Calcite e Dolomite) em grãos ou concreções, sulfatos como o Gesso,

sulfuretos sob a forma de Pirite e Marcassite, óxidos e hidróxidos de ferro como a Hematite, Goethite e Limonite e matéria carbonosa. A participação da areia nestas argilas pode ir desde os 20 até aos 30 % e o de calcário entre os 5 e os 25 %.

No Quadro XIII, estão representados os intervalos percentuais, onde normalmente se situa a contribuição dos minerais mais frequentemente encontrados nas *"brick clay"*.

Quadro XIII - Composição mineralógica das argilas para fabrico de tijolo furado ou alveolado

Quartzo	30 – 40%
Ilite / mica	20 – 30%
Calcite / dolomite	0 – 25%
Clorite	0 – 10%
Caulinite	0 – 15%
Esmectite	0 – 20%
Feldspato	5 – 10%
Óxidos e hidróxidos de Fe	5 – 10%

Fonte: Gomes, 2002

Apesar deste tipo de argilas não possuírem a pureza das anteriormente descritas, constituem uma matéria-prima cujas propriedades permitem a sua interacção com a água, garantindo deformabilidade suficiente, pela acção de uma força, para que adquira definitivamente uma forma. Após secagem, estas argilas adquirem rigidez e força de coesão, aumentando a densidade com o incremento de temperatura, até valores que rondam 1000 °C. Para temperaturas até 400 °C, há a possibilidade de reversibilidade do processo.

O aspecto cromático destas argilas revela matérias-primas com cores mais ou menos avermelhadas, consoante os teores em óxidos de ferro, apresentando-se as peças porosas, sem vidrado e que são cozidas a temperaturas entre 850 e 950 °C.

O comportamento tecnológico de uma argila destinada ao fabrico de cerâmica estrutural, está mais dependente da composição mineralógica e da distribuição dimensional do grão, do que da composição química.

No que diz respeito à granulometria, a Figura 22 representa o diagrama de Winkler, onde estão definidas quatro áreas que permitem seleccionar uma matéria-prima de cerâmicos preparados à base de argila, em função da fracção graulométrica para uma dada aplicação. Neste diagrama triangular de Winkler (1954), são projectados os teores das fracções < 2 μm, entre 2 e 20 μm e > 20 μm, indicando para que tipo de produto cerâmico

será mais indicado. O campo representado por "1" diz respeito ao tijolo maciço, o "2" ao tijolo furado, o"3" à telha e o "4" à tijoleira. A fracção com dimensão inferior a 2 μm diz respeito à componente argilosa de uma dada matéria-prima. Tal fracção torna-se um parâmetro característico, pois fornece informações práticas no que diz respeito à relação e afinidade com a água, a retracção durante secagem e a cozedura, a trabalhabilidade, a resistência mecânica e a própria porosidade da pasta.

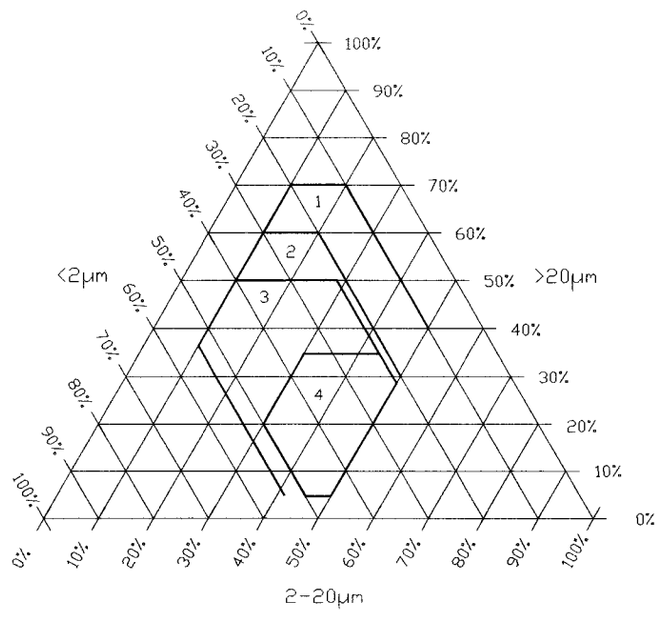


Fig. 22 - Diagrama de Winkler: 1-tijolo maciço; 2- tijolo furado; 3- telha; 4- tijoleira

Relativamente à composição química, as argilas destinadas à cerâmica de construção apresentam grandes variações relativas às percentagens de sílica, alumína, ferro, cálcio, sódio, potássio, entre outros. O conhecimento da composição química apesar de não se revelar tão determinante para o comportamento das pastas cerâmicas, como a distribuição granulométrica dos grãos e a composição mineralógica, é importante na medida que pode informar sobre a influência dos vários elementos na resistência mecânica, devido à formação de fases líquidas de sinterização, ou de reestruturação interna. Fornece ainda, indicações sobre o comportamento dos elementos constituintes das pastas às diferentes temperaturas, nomeadamente perdas de substâncias durante as fases de secagem e cozedura e a possibilidade de formação de eflorescências. Por último, pode indicar a quantidade ou o tipo de elementos nocivos que libertam durante as fases de cozimento e que podem ser a causa de contaminações, ou de eventuais corrosões nas estruturas dos fornos e, indirectamente, no secador (Facincani, 1993).

No Quadro XIV constam as análises químicas de algumas argilas, provenientes de depósitos de grandes dimensões, destinadas à indústria do barro vermelho e que figuram no Catálogo das Argilas Portuguesas Utilizadas na Indústria Cerâmica, Edição de 1985 da Direcção Geral de Geologia e Minas.

Quadro XIV - Análises químicas de algumas argilas comuns de Portugal

Regiões	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	FeO (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	SO_3 (%)	P.R. (%)
Região de Chaves	68,37	14,72	4,52	--	0,39	0,86	0,75	3,53	0,35	--	6,04
Aveiro	59,51	17,76	4,58	0,33	0,43	1,96	0,28	5,05	--	Vest.	10,07
Alcobaça-Rio Maior	55,70	16,43	6,26	0,59	4,03	1,73	0,39	3,21	0,85	--	10,87
Sesimbra	59,51	20,11	4,29	--	0,21	1,12	0,62	3,57	0,35	--	9,80
Loulé	58,42	15,83	6,76	--	0,13	0,68	0,65	2,71	0,56	--	7,42

As argilas destinadas ao fabrico de tijolo, maioritariamente, apresentam cor vermelha após queima a baixas temperaturas, geralmente rondando 950 °C. Esta cor vermelha deve-se principalmente à oxidação de compostos de ferro que no final se apresentam sob a forma de óxido férrico. Quanto mais quantidade houver deste óxido, tanto mais intensa será a coloração avermelhada. O vermelho escuro manifesta-se com 4 % de Fe_2O_3 e os óxidos de cálcio e de magnésio, resultantes da dissociação do calcário, tendem a combinar-se com o ferro, formando silicatos duplos de ferro e cálcio, conferindo às peças coloração branca e creme. Isto acontece quando a quantidade de óxido de cálcio é duas a quatro vezes superior à do óxido férrico.

Teores excessivos em ferro, elementos alcalinos e alcalino-terrosos são prejudiciais, pelo facto de provocarem no corpo cerâmico retracções acentuadas, colorações indesejáveis e redução da faixa de vitrificação.

Para o fabrico de telhas, as argilas devem apresentar sensivelmente as mesmas características que a anterior, devendo possuir plasticidade adequada para a moldagem, elevada tensão ou módulo de rotura à flexão após secagem, permitindo o seu manuseio entre este estágio e o de cozedura, baixa porosidade aparente e absorção de água, tornando um produto cerâmico impermeável. Apresentam igualmente cor vermelha após cozedura a cerca de 950 °C, podendo possuir cores claras se ocorrer o fenómeno atrás descrito, não sendo contudo sinónimo de defeito ou má qualidade.

As argilas para a execução de ladrilhos, são plásticas, de fácil moldagem, com elevados teores em ferro e metais alcalinos que vitrificam a temperaturas relativamente

baixas. A temperatura de queima usual, ronda 1000 e 1100 ºC e a pasta constituída por esta argila apresenta uma cor vermelho-viva e devido ao elevado grau de vitrificação, proporciona valores baixos de absorção de água e porosidade aparente, geralmente inferiores a 5 % (Sousa Santos, 1989). Para além das argilas, podem também ser utilizados xistos argilosos e argilitos.

As argilas destinadas à fabricação de manilhas vidradas, são geralmente plásticas, de boa extrusabilidade, não muito ricas em fundentes, por isso semi-refractárias. Devem possuir elevada resistência mecânica à compressão a verde, para que não se deformem com o próprio peso e composição química adequada para permitir a absorção de sais como o cloreto de sódio e um vidrado uniforme sem trincas. Geralmente são utilizadas argilas do mesmo tipo usado para o fabrico de telhas, bem como xistos argilosos.

Portugal é um país que possui reservas assinaláveis de argila comum, se bem que não estejam todas inventariadas, apesar dos preciosos trabalhos realizados pelo extinto Instituto Geológico e Mineiro. Fazendo-se uma breve referência à localização dos principais depósitos desta matéria-prima (ver Figura 20), verifica-se que no Minho, ocorrem formações argilosas em Vila Nova de Cerveira, Alvarães e Barcelos, em Trás-os-Montes merecem referência as zonas de Chaves, Mogadouro / Miranda do Douro, Bragança e Macedo de Cavaleiros / Mirandela. Nas restantes regiões de Portugal continental, surgem reservas muito importantes na Beira Interior, nas zonas de Marofa, Arganil e Castelo Branco, na Beira Litoral, destacam-se os depósitos de Aveiro, Ílhavo e Vagos que suportam uma das mais importantes concentrações industriais do país em cerâmica de construção pesada, estando as reservas consideradas como muito avultadas. O jazigo de Aguada de Cima, na região de Águeda, apesar de ser especialmente rico em argilas especiais, as argilas comuns são também aí sujeitas a exploração, visto disporem-se superiormente àquelas, sendo necessária a sua remoção, para se atingir as argilas especiais. Na área da Figueira da Foz, existem reservas, não totalmente conhecidas, em Tavarede e Quinta do Vale de Murta, Soure e nos aluviões do Mondego, em Coimbra e na Giesteira. Na zona do Barracão / Pombal, verifica-se uma situação idêntica à de Aguada de Cima, se bem que não tenha a importância e a dimensão daquela. Nas zonas de Leiria, Alcobaça e Rio Maior, constituem grandes depósitos de origem e composição diversas, sendo por isso suporte de um dos maiores pólos industriais de cerâmica do barro vermelho.

No Ribatejo, existem importantes depósitos nas zonas de Santarém, Benavente e Tomar, particularmente destinada a alimentar a indústria regional.

Na Estremadura, contam-se reservas em Torres Vedras, Sintra, Lisboa, península de Setúbal e Alcácer do Sal.

No Alto Alentejo existem referências somente a um jazigo na zona de Portalegre, de reservas restritas, cuja argila provem da alteração de dioritos e gnaisses e no Algarve, contam-se alguns depósitos, com especial relevância na região de Loulé e Paderne – Albufeira.

5.2. Matérias-Primas não Plásticas

As matérias-primas não plásticas, ou não argilosas, são várias, possuindo cada uma delas, funções particulares, dividindo-se em fundentes e desengordurantes.

Das matérias-primas não plásticas, fundentes, contam-se, entre outras, os Feldspatos alcalinos, a Calcite, a Dolomite, o Sienito Nefelínico e o Talco.

Estes materiais naturais, contribuem para a formação de vidro no interior do corpo cerâmico, cozido, levando a uma aglomeração de todos os componentes, reduzindo assim a porosidade e aumentando a resistência mecânica da peça.

Estes fundentes têm a particularidade de permitirem reajustes a temperaturas mais baixas do que aquelas que seriam de esperar se não fossem utilizados, levando a uma economia energética durante a cozedura.

5.2.1. Feldspatos

Esta matéria-prima, ocorre normalmente associada a filões pegmatíticos, bem representados numa extensa e compacta área desde o Minho, passando pelo Douro Litoral, Trás-os-Montes e Alto Douro até à Beira Alta. Manchas de grande importância surgem ainda na Beira Baixa, a norte de Castelo Branco, no Alto Alentejo, nos Distritos de Portalegre e Évora.

Os Feldspatos funcionam como fundentes numa pasta cerâmica, na medida que contribuem para a formação de um vidro, contribuindo para aglutinar os outros componentes.

Este grupo de minerais, tal como a Figura 23 mostra, formam um sistema ternário, em cujos vértices figuram os termos extremos de cada série, constituído quimicamente por $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$ e $CaAl_2Si_2O_8$. Os membros intermédios entre as Plagioclases sódicas e cálcicas, constituem os Feldspatos sódico-cálcicos ou Plagioclases, enquanto os membros que se posicionam quimicamente entre a Albite e a Ortoclase, formam os Feldspatos alcalinos.

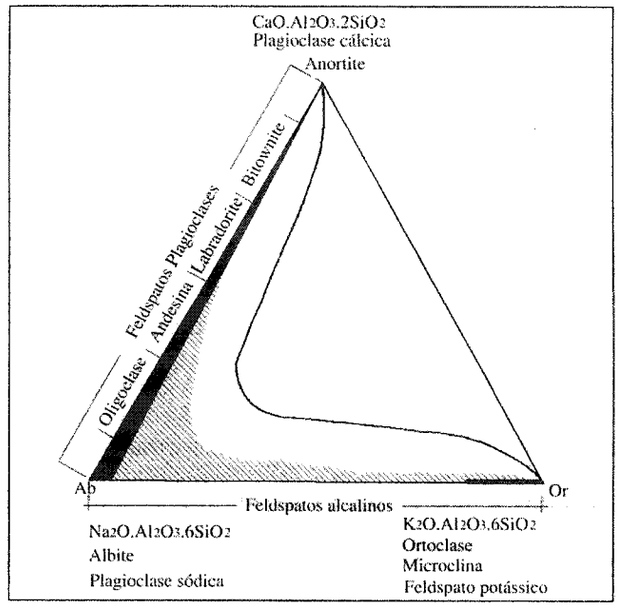


Fig. 23 - Soluções sólidas dos Feldspatos (Gomes, 1990; Velho *et al,* 1998)

Os Feldspatos, particularmente da série alcalina que inclui os monoclínicos (Sanidina, Ortoclase, Adularia) e triclínicos (Microclina, Anortoclase, Albite de baixa e alta temperaturas), fundem num intervalo de temperaturas entre 1100 °C e 1200 °C, sendo os mais utilizados na cerâmica. Os Feldspatos cálcicos, geralmente não são utilizados nesta indústria, pelo facto da sua temperatura de fusão rondar 1400 – 1500 °C, sendo por isso demasiado elevada. Relativamente aos Feldspatos sódicos apresentam temperaturas de fusão de 1118 °C e a Ortoclase de 1150 °C, sendo esta última preferível pelo facto de apresentar uma viscosidade de fusão superior àquela. Por esta mesma razão os termos sódicos são mais aplicáveis na indústria do vidro (Gomes, 1990; 2002).

Outro factor determinante na selecção dos Feldspatos potássicos como fundentes para a cerâmica, deve-se ao facto deste mineral apresentar uma fusão gradual, numa gama alargada de temperaturas, permitindo uma libertação eficiente dos gases existentes na pasta

reflectindo-se posteriormente num aumento de resistência e numa diminuição dos defeitos estruturais no produto final. Esta resistência está relacionada com um intervalo térmico, entre 900 e 1000 °C, onde se dá a formação de Mulite ($3Al_2O_3.2SiO_2$), graças aos altos teores em alumínio existente não só na composição dos Feldspatos, mas também dos Filossilicatos.

Em contraponto e apesar da sua temperatura de fusão ser ligeiramente inferior à dos Feldspatos potássicos, a Albite, criando uma fase líquida mais cedo, leva a um aprisionamento dos gases no corpo cerâmico e à sua deformação, produzindo ainda peças mais porosas.

5.2.2. Sienito Nefelínico

O sienito nefelínico em Portugal continental, aflora única e exclusivamente na Serra de Monchique, na região NW do Algarve, tendo intruído no seio de xistos e grauvaques e constituído um maciço eruptivo com cerca de 15 Km de comprimento e 6 Km de largura.

Esta rocha tem particular interesse como fonte de Feldspato, visto ser constituída quase na sua totalidade por Feldspato potássico e Nefelína, tratando-se este mineral de um feldspatóide de composição $(K,Na)AlSiO_4$, com teores em álcalis superiores ao dos Feldspatos, devido à substituição na razão de quase 1:1 do Si tetraédrico por Al, a qual é contrabalançada do ponto de vista eléctrico, por introdução de metais alcalinos na estrutura cristalina (Velho *et al*, 1998). Ainda segundo estes autores, o sienito nefelíco só terá interesse industrial se contiver mais de 20 % de Nefelina.

Já um estudo realizado por Coelho, (1965), que compara os sienitos nefelínicos de Monchique com os sienitos nefelínicos da Noruega e do Canadá, conclui que os sienitos de Monchique são mais equilibrados, no que diz respeito à participação dos três minerais fundamentais, Albite, Ortoclase e Nefelina, respectivamente com 27 %, 37 % e 30,7 %, representando este último valor a soma Nefelina + Sodalite. O mesmo autor alerta, para os teores de Fe_2O_3, entre 0,5 e 1 %, sugerindo separação magnética para reduzir estes teores, consoante a exigência da aplicação deste produto. No entanto, este tratamento levará forçosamente a um aumento do preço desta matéria-prima, fazendo com que entre no mercado com valores pouco competitivos.

Também Moreira (1991), refere que a existência de teores consideráveis em ferro e relativamente baixas percentagens de alumina, existentes nos sienitos nefelínicos de Monchique, podem comprometer a sua utilização, estando o seu aproveitamento sujeito a desenvolvimento tecnológico. Moreira e Assunção (1973), usaram técnicas de flutuação de espumas e de separação magnética de alta intensidade em granulados inferiores a 0,5 mm, tendo obtido bons resultados.

Outro aspecto pouco favorável à utilização do sienito nefelínico de Monchique na indústria cerâmica, é a grande distância entre a sua jazida e os principais pólos cerâmicos nacionais, acarretando custos adicionais associados ao seu transporte.

5.2.3. Calcários, Dolomias e Calcite

As rochas carbonatadas, nomeadamente os calcários compostos essencialmente por Calcite $CaCO_3$ e as dolomias compostas essencialmente por Dolomite $CaMg(CO_3)_2$, normalmente, encontram-se associadas na natureza, possuindo características que permitem serem utilizadas como fundentes na cerâmica.

A distribuição das rochas carbonatadas, em Portugal, dá-se em manchas descontínuas, mas com especial relevo para a orla Meso-Cenozóica entre Lisboa e Anadia, onde ocorrem as principais jazidas de calcários e dolomias. Uma outra faixa de razoável expressão, localiza-se ao longo de quase toda costa algarvia.

A norte, perto de Vila Real e no Nordeste Transmontano, existem pequenos afloramentos, a que estão associados alguns centros produtores de calcário, bem como em Alter do Chão, Elvas, Viana do Alentejo, Alvito, Portel e Santiago do Cacém.

Um afloramento de razoável dimensão e de grande importância económica para a região, está inserido no Anticlinal de Estremoz, com comprimento estimado em 45 Km e largura máxima estimada em 9 Km, onde se extraem mármores, utilizados como rocha ornamental.

As escombreiras, constituídas maioritariamente por mármores sem qualidade para rocha ornamental e por dolomias, juntamente com os depósitos de "natas" (lamas resultantes da serragem e polimento de pedra natural), colocadas junto à corta das pedreiras, causam impactes ambientais e paisagísticos de variada ordem. Este cenário é

igualmente problemático, na zona de Pêro Pinheiro, onde escombreiras e depósitos de "nata" sobressaem da topografia envolvente, causando alterações das condições de drenagem superficial e de permeabilidade do solo, contaminação de águas superficiais e subterrâneas, diminuição da qualidade do ar, destruição do solo, do coberto vegetal e redução da actividade agrícola.

Actualmente, as novas imposições ambientais, têm levado os industriais a procurarem soluções para estes volumes de resíduos. Nos últimos anos tem-se vindo a verificar um aproveitamento cada vez mais acentuado das escombreiras, particularmente para a produção de agregados, com vista à construção rodoviária e à construção civil.

Têm-se realizado alguns estudos para o aproveitamento das lamas resultantes do corte e polimento de rocha ornamental, quer produzida na extracção, quer na transformação.

Martins (1996), realizou ensaios de aplicação da "nata" produzida nas pedreiras e serrações alentejanas, na indústria cerâmica, particularmente no fabrico de faiança, tendo obtido resultados bastante promissores. Atendendo ao facto deste resíduo da indústria extractiva e transformadora, apresentar uma granulometria muito fina (6 % para o resíduo no peneiro 325 mesh), não necessitando por isso de moagem e possuir na sua composição quase exclusivamente Calcite ($CaCO_3$), pode funcionar como fundente numa pasta de faiança, mas também como desengordurante, reduzindo a plasticidade e a contracção, facilitando a secagem quer no molde, quer fora deste.

Relativamente às aplicações dos carbonatos de cálcio, verifica-se que são das matérias-primas mais versáteis, com inúmeras utilizações, já referidas anteriormente, no capítulo dedicado aos Recursos Minerais da Região e Possíveis Aplicações. Ao nível da cerâmica, podem funcionar como fundentes e desengordurantes, funções já atrás referidas aquando da explanação do aproveitamento das "natas".

As dolomias ou dolomitos ocorrem, normalmente, em afloramentos associados a rochas calcárias, no entanto podem ter duas origens: uma sedimentar e outra metamórfica. As dolomias de origem sedimentar, são datadas do Jurássico, estando associados às Orlas Ceno-Mesozóica Ocidental e Meridional. As dolomias associadas a fenómenos metamórficos, surgem em afloramentos de pequenas dimensões, sendo a faixa marmórea entre Estremoz e Vila Viçosa aquela de maior expressão, onde aflora este tipo de dolomito.

Em termos de aplicações cerâmicas a dolomia é utilizável no fabrico da porcelana e faiança, havendo dois tipos de dolomias, consoante as suas características, tal como consta no Quadro XV.

Quadro XV - Propriedades do dolomito para porcelana e faiança.

Tipos de Dolomito	Composição Química (%)			Granulometria
	MgO	CaO	Fe_2O_3	
Tipo 1	> 19	>30	< 0,03	< 10 mm
Tipo 2	15 - 19	>30	0,3 – 0,5	< 10 mm

Fonte: Velho *et al.*, 1998

Por fim, deve referir-se o fabrico de cal viva a partir das rochas carbonatadas, quer calcíticas, quer magnesianas, sendo um processo que se verifica durante o cozimento de peças cerâmicas, quando estes materiais são utilizados como fundentes.

Para que estas rochas sejam utilizadas no fabrico de cal viva é necessário que possuam teores dos respectivos carbonatos, $CaCO_3$ e $MgCO_3$, superiores a 97 %, sendo o processo de calcinação realizado segundo as seguintes reacções:

$$CaCO_3 \text{ (calcário)} + \text{calor (1000 °C a 1300 °C)} \rightarrow CaO \text{ (cal)} + CO_2$$

$$CaCO_3.MgCO_3 \text{ (dolomia)} + \text{calor (900 °C a 1200 °C)} \rightarrow CaO.MgO \text{ (cal)} + 2CO_2$$

No caso do calcário puro, da sua calcinação resultam cerca de 56 % de CaO e 44% de CO_2, a dolomia com elevado teor de magnésio, quando calcinada liberta 48 % de dióxido de carbono e produz cerca de 52 % de cal, em cuja constituição participam 58 % de CaO e 42 % de MgO.

É conhecido o forte carácter exotérmico das reacções quando estes materiais depois de calcinados são colocados em contacto com a água, sendo o valor da reacção para a Calcite estimado em 1134 KJ/Kg, desenvolvendo-se temperaturas da ordem de 290 a 315°C segundo a reacção seguinte:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Para a dolomia, a reacção exotérmica é menos intensa, registando-se o valor de 886KJ/Kg.

Após a adição de água, obtém-se uma forma estável de cal, denominada cal hidratada.

5.2.4. Talco

A nível mundial, pode-se considerar que há bastantes jazidas de Talco, conhecendo-se cerca de 600. No entanto, os depósitos de talco puro, de alta qualidade são raros. Das oito melhores jazidas de talco de alta qualidade existentes no mundo, cinco situam-se na China e na Austrália. As restantes, localizam-se nos EUA, Índia, Coreia e Itália.

Aproximadamente, em 50 % da produção mundial desta matéria-prima, o Talco é o mineral dominante, atingindo valores próximos de 95 %. O restante da produção, pode conter entre 10 a 50 % de carbonatos, essencialmente Dolomite, e Clorite.

Em Portugal, as jazidas de Talco conhecidas localizam-se em Trás-os-Montes, na região de Vinhais / Bragança e de Vale da Porca, em Macedo de Cavaleiros, sendo destas regiões a totalidade da produção nacional, que fica muito aquém das necessidades do país e daí o recurso à importação, desequilibrando a balança económica relativamente a esta matéria-prima, graças ao aumento do défice comercial verificado todos os anos.

As necessidades do país nesta substância mineral, é resultado da sua versatilidade no que diz respeito a aplicações industriais, tal como se mostra na Figura 25, onde de maneira resumida se tenta dar uma ideia da sua aplicação e propriedades relevantes.

Relativamente à sua génese, o Talco é um mineral secundário, resultante de processos metamórficos e hidrotermais. A sua formação, deve-se muitas vezes à acção de soluções alcalinas ricas em CO_2 e SiO_2 sobre silicatos de magnésio, tais como Olivinas, Piroxenas e Anfíbolas, podendo tornar-se pseudomorfoses destes minerais. Nalguns afloramentos, o talco poderá estar associado a rochas dolomíticas e magnesianas, sendo

que a sua formação em rochas carbonatadas proporciona Talcos muito puros (Avgustinik, 1983).

Em Portugal, no maciço de Vinhais / Bragança, o Talco ocorre relacionado com formações rochosas ultrabásicas, nomeadamente peridotitos e serpentinitos, às quais estão também associadas rochas básicas anfibolíticas e sericito-cloríticas.

O Talco proveniente da região de Macedo de Cavaleiros, ocorre no contacto entre uma formação básica alongada e uma faixa de terrenos do grupo dos xistos verdes e quartzofiládios. A formação básica é constituída por blastomilonitos com Horneblenda, Clorite, Epídoto, Albite e Esfena (Ramos *et al.*, 1982).

É comum designar-se por esteatite, uma rocha constituída quase exclusivamente por Talco. As teorias sobre a sua génese são diversas, parecendo, no entanto, que a maioria dos autores concorda com o facto da sua formação estar relacionada com duas fases de metassomatismo e transformação mineralógica: uma primeira, onde ocorre a serpentinização das rochas ultabásicas e uma segunda que leva à esteatização das rochas serpentiníticas.

O Talco, é o primeiro elemento da Escala de Mohs, tendo por isso, dureza 1. Apresenta uma variedade de aspectos cromáticos que podem ir desde o verde-claro, até ao branco, passando por tonalidades acastanhadas e amareladas. É considerado um mineral argiloso, hidratado de magnésio, pertencendo à subclasse dos Filossilicatos, com fórmula química $Mg_3Si_2O_5(OH)_3$, onde MgO participa com 31,7 %, SiO_2 com 63,5% e H_2O com 4,8 %. Possui uma estrutura do tipo 2:1, apresentando uma folha octaédrica "ensanduichada", por duas tetraédricas. Os tetraedros são constituídos por um átomo coordenado que pode ser Si^{4+}, podendo ser substituído parcialmente por Al^{3+} e Fe^{3+}. Os vértices do tetraedro são ocupados por átomos de oxigénio, com a particularidade que os três que se dispõem complanarmente, são partilhados por tetraedros vizinhos, formando uma folha estrutural. Um quarto oxigénio vai constituir um vértice dos octaedros, que por sua vez têm como átomo coordenado o Mg^{2+}. As camadas estruturais, constituídas por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, estão separadas por forças de ligação, van der Waals, portanto fracas ligações, permitindo assim uma boa clivagem basal (001), contribuindo para uma baixa dureza.

Relativamente à cerâmica, o talco é uma substância mineral utilizada na fabricação dos mais variados produtos. Assim, é incorporado nas pastas cerâmicas para a produção de cerâmica branca, electrocerâmica, refractários, fundentes e corpos vitrificados.

O Talco tem a particularidade de formar fases cristalinas, tais como a Enstatite, Cristobalite, Cordierite e Forsterite, durante o cozimento do corpo cerâmico, melhorando as suas propriedades.

No fabrico de louça utilitária e decorativa, o talco proporciona um abaixamento da temperatura de cozimento, o que contribui para uma diminuição da retracção do corpo cerâmico e um aumento da sua resistência mecânica.

A cerâmica de alta tecnologia, é mais exigente, requerendo uma participação de 60 a 80 %, de Esteatite isenta de Clorite no corpo cerâmico.

Enquanto na aplicação do Talco na electrocerâmica é condição necessária a ausência de Clorite, o contrário verifica-se na elaboração de refractários cerâmicos, onde a junção do Mg com o Al proveniente da Clorite, permite a fabricação de corpos cordieríticos, cujo nome tem origem no mineral predominante na sua constituição – Cordierite que é um silicato de Mg e Al, com características particulares, tais como: ser um bom isolador de electricidade a altas temperaturas, e possuir baixo coeficiente de dilatação térmica e elevada resistência aos impactos térmicos (Velho *et al.*, 1998).

Durante a cozedura, o Talco, se for particularmente puro e com pequena percentagem de ferro na sua constituição, comporta-se como um inerte até 1050 ºC, sendo que, a partir desta temperatura começa a participar nas reacções que se desencadeiam, tomando um comportamento como fundente. A introdução do Talco nas pastas cerâmicas, tem como principal função de controlar a expansão térmica. Este aspecto é particularmente importante, quando se trata do fabrico de azulejos, onde existe um elevado coeficiente de dilatação, a temperaturas baixas, favorecendo assim o acordo pasta-vidrado, podendo assim substituir o papel dos carbonatos. A temperaturas mais elevadas, o Talco, poderá possuir um efeito oposto ao anteriormente descrito, sendo por vezes introduzido para melhorar a resistência ao choque térmico.

Um estudo efectuado pela Empresa Talc de Luzenac, sobre cerâmica cordierítica, permitiu verificar o efeito da Cordierite na dilatação térmica de um corpo cerâmico. Efectuaram uma pasta com Talco e argila, sendo o Talco rico em Clorite, proveniente de

um jazigo dos Pirinéus. A argila utilizada, foi uma argila caulinítica pura e portanto, também bastante aluminosa.

A Figura 24 mostra diferentes coeficientes de dilatação térmica, para diferentes composições em argila e em Talco, na pasta cerâmica, para um cozimento a 1350 °C.

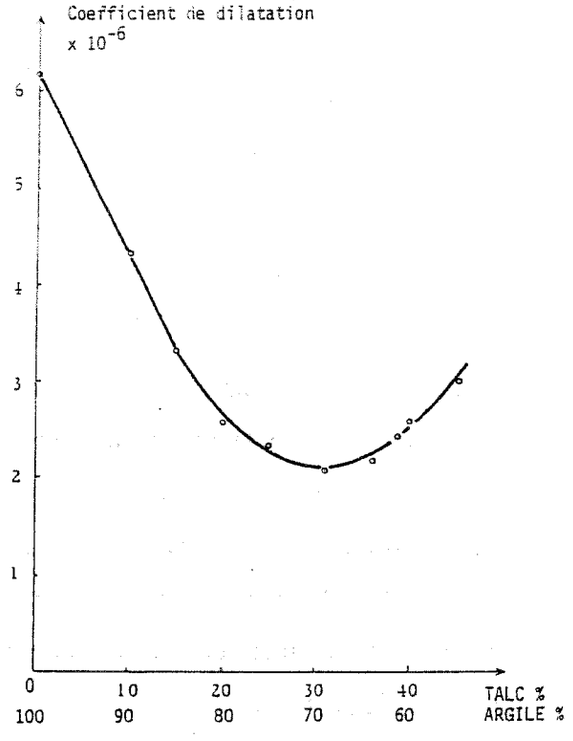


Fig. 24 - Dilatação de misturas Talco – argila, a temperatura de cozimento de 1350 °C
Fonte: Talc de Luzenac, 1982

Pela análise do gráfico verifica-se que a composição que permite os coeficientes de dilatação térmica mais baixos é a que contém 30 % de Talco e 70 % de argila.

Em relação a Portugal, o Talco extraído tem como destinos, fundamentalmente, a indústria do papel, onde é utilizado como carga e também no fabrico de tintas.

Devido à percentagem de contaminantes, tais como Clorite, Dolomite e Magnesite e, em menor percentagem, Calcite, Anfíbolas e óxidos de ferro, leva a que os Talcos portugueses não possuam a brancura desejada e as características próprias para serem encarados como componentes principais em pastas cerâmicas (pastas esteatíticas), mas sim como aditivo, contribuindo assim para a diminuição da retracção e do fendilhamento dos corpos cerâmicos.

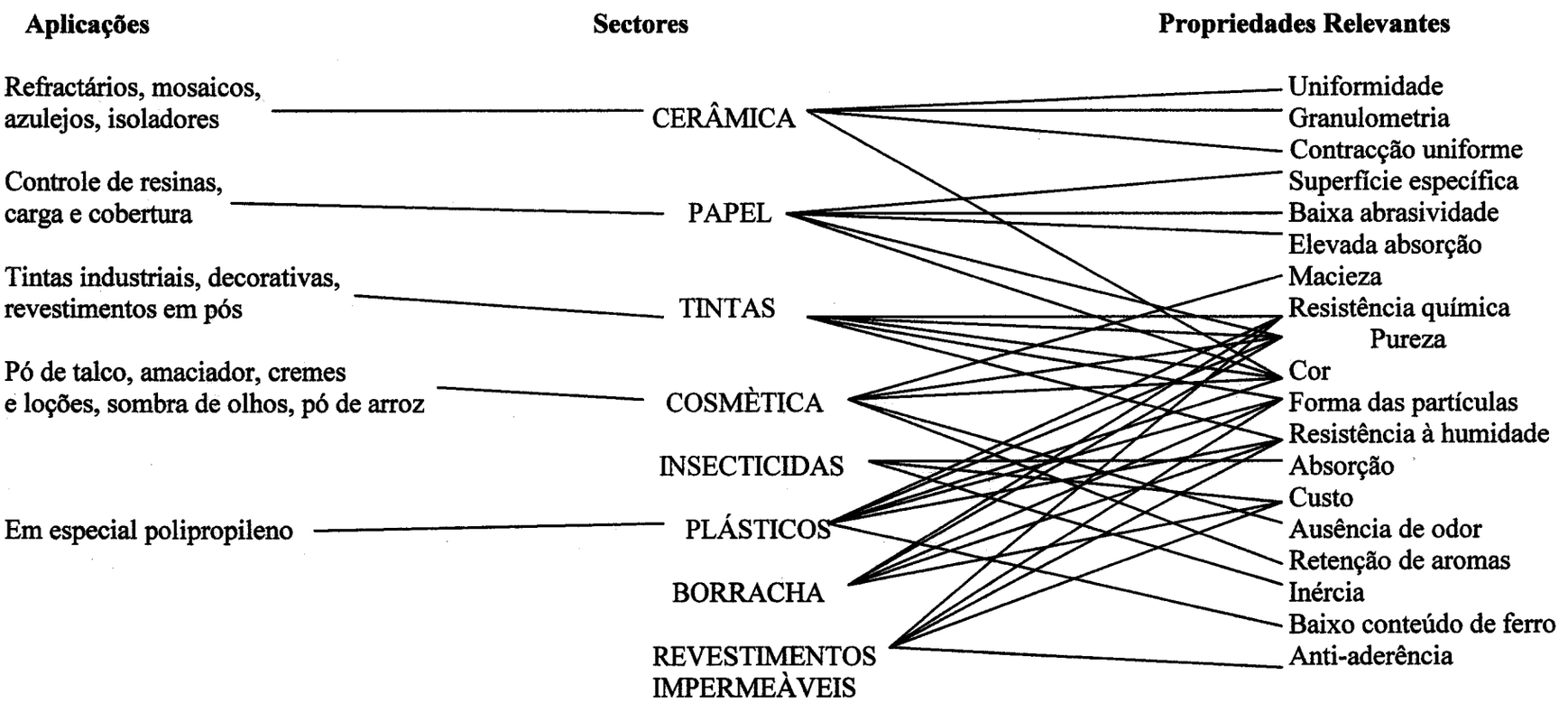


Fig. 25 - Aplicações industriais do Talco
Adaptado de Velho *et al.*, 1998

Pela análise da figura e pela densidade de traços junto a algumas propriedades, facilmente se conclui que há seis delas que são comuns à maioria dos sectores. São elas a resistência química, a resistência à humidade, pureza, cor, forma das partículas e custo da matéria-prima, sendo determinantes para a viabilidade do talco como matéria-prima.

Das matérias-primas não plásticas, ou rijas, com funções desengordurantes ou emagrecedoras numa pasta cerâmica, contam-se as chamotes, o diatomito e a sílica, normalmente sob a forma de areia quartzosa.

Por vezes as argilas são excessivamente plásticas ou gordas, levando a que haja posteriormente uma forte retracção na secagem ou na cozedura, provocando defeitos no corpo cerâmico. Estas substâncias desengordurantes, permitem uma pasta equilibrada, evitando essas retracções e controlando também o coeficiente de expansão térmica.

Apesar do papel importante das matérias-primas desengordurantes, na indústria cerâmica, é fundamental determinar-se com precisão, qual o contributo destes materiais na constituição de uma pasta, pois em excesso levará a uma diminuição da resistência mecânica em seco e em cozido, bem como um aumento das contracções do material no forno, durante o arrefecimento e ao aparecimento de microfissuras.

5.2.5. Chamote

A chamote é barro cozido que por qualquer motivo não teve continuidade no circuito fabril. Se, for moída até atingir granulometrias entre os 80 e os 800 μm, fica em condições de poder ser incorporada em pastas cerâmicas. Devido ao facto de ser quimicamente inerte e não reagir com os outros componentes, pode funcionar perfeitamente como desengordurante e como controlador do choque térmico. Somente, quando se encontra finamente moída, poderá reagir para temperaturas superiores a 900 ºC com os produtos de decomposição dos minerais argilosos (Facincani, 1993).

Investigadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Brasil, incorporaram em pastas para fabrico de telha, chamote obtida de rejeitos de tijolos cozidos a baixas temperaturas. Para o efeito, adicionaram chamote a uma argila caulinítica nas proproções de 0,5, 10 e 20 % e, prepararam corpos de prova por extrusão para queima em

forno industrial a 970 ºC, tendo avaliado a absorção de água, retracção linear e a tensão de rotura à flexão. Concluíram que após queima a porosidade praticamente não sofreu variações significativas, indicando que a queima da chamote a temperaturas superiores àquela que lhe deu origem, propicia a sua própria sinterização e não produz alterações degenerativas na microestrutura das peças obtidas. No entanto, após a queima, a menor perda de massa da chamote, em comparação com a maior perda de massa devida à argila, pode contribuir para uma redução de porosidade do produto final. Concluíram ainda que os resultados indicaram que a introdução de chamote melhorou os parâmetros de secagem da cerâmica, trazendo benefícios no processamento de telhas sem comprometimento da qualidade do produto final.

Na realidade, a incorporação até 20 % de chamote em pastas cerâmicas, permite aumentar a resistência à rotura por flexão dos corpos cerâmicos. No entanto, para percentagens superiores de incorporação os valores da resistência à rotura por flexão descem. Facincani (1993), relaciona este comportamento com a reactividade da chamote durante a cozedura, a qual se integra, dentro de certos limites, na estrutura silico-aluminosa.

5.2.6. Diatomito

As ocorrências de diatomito em Portugal, situam-se em Rio Maior, na Península de Setúbal, em Albufeira, Alcácer do Sal, Aljezur, Óbidos e Tomar, sendo estas duas últimas, as mais importantes a nível nacional.

O diatomito é uma rocha sedimentar siliciosa, organogénica, que tem esta denominação pelo facto de ser constituída por uma grande percentagem de carapaças de diatomáceas que podem chegar aos 90 %.

A origem do diatomito, está na deposição de frústolas de diatomáceas, algas com habitat em mares ou lagos pouco profundos e onde haveria grandes concentrações de SiO_2, uma vez que as carapaças das diatomáceas são constituídas por sílica amorfa do tipo opala-A.

Os diatomitos são rochas bastante porosas, graças aos minúsculos espaços existentes entre as frústulas de diatomáceas e à baixa densidade das mesmas, situada entre

0,6 e 1,00. A densidade mais baixa do diatomito, corresponde à rocha seca e o valor mais alto está associado normalmente a impurezas que podem ser hidróxidos de ferro, minerais argilosos, carbonatos de cálcio e magnésio e sulfato de cálcio (Gesso). O cortejo mineralógico inclui Quartzo, que pode fazer elevar a percentagem de sílica nos diatomitos para valores superiores a 80 %.

Entre as propriedades mais importantes do diatomito, conta-se a elevada absorção de líquidos, baixa condutividade térmica, baixa dureza e propriedades refractárias, fundindo entre 1400 e 1600 ºC (Velho *et al.*, 1998). Estas propriedades permitem a aplicação do diatomito em diferentes indústrias e em diferentes processos industriais. Assim, a sua micro-porosidade, permite ser utilizado em processos de filtragem de líquidos, sendo particularmente utilizado na fabricação de cerveja e na indústria farmacêutica.

Por outro lado, a brancura e o poder de absorção, do diatomito permitem a sua aplicação como carga no fabrico de tintas. É também a absorção que dita a sua aplicação na descontaminação de solos e controlo de metais existentes em escombreiras, resultantes da indústria mineira, podendo ser usado ainda no controlo de resinas na indústria da celulose e do papel e, também, como suporte de pesticidas.

Outras aplicações do diatomito são como abrasivo, como carga em cimentos pozolânicos, no fabrico de borracha e claro, na indústria cerâmica, como desengordurante em pastas constituídas por argilas excessivamente gordas, controlando assim, possíveis defeitos estruturais que possam advir de tal facto.

5.2.7. Quartzo

O Quartzo surge em rochas formadas a pressões e temperaturas altas, em erupções vulcânicas e produtos de alteração dessas rochas, devido à meteorização. Neste processo, o próprio Quartzo também pode sofrer alterações estruturais, formando polimorfos, que tanto podem aparecer em cristais isolados, ou em agrupamentos de cristais.

O Quartzo é constituído por sílica (SiO_2) podendo esta, estar presente na natureza, também sob a forma de Cristobalite e Tridimite, polimorfos do Quartzo. Este possui

grande dureza, 7 na Escala de Mohs, e possui também elevado poder abrasivo e refractaridade, fundindo a 1780 °C.

As impurezas químicas, tais como: ferro, magnésio, titânio e alumínio que podem surgir no Quartzo, e mais ainda nos polimorfos de baixa temperatura, conferem-lhe alguma coloração, facto que é negativo no que diz respeito a determinadas aplicações industriais.

Geneticamente o Quartzo, pode surgir associado a rochas magmáticas, em pegmatitos e em veios e filões. Nos pegmatitos, o Quartzo pode evidenciar formas bem desenvolvidas, e de grande pureza. Aqui, a cristalização fraccionada é levada ao máximo, adquirindo os pegmatitos um zonamento bem marcado. Os veios e filões são ramificações do líquido magmático que vai ascendendo por zonas de fraqueza na crosta terrestre. Geometricamente são menos possantes do que os pegmatitos, tendo sido sujeitos a um arrefecimento mais rápido, reflectindo ainda assim, a composição do magma que lhe deu origem. Nestes casos, os cristais de Quartzo já não adquirem as dimensões observadas nos congéneres pegmatíticos, no entanto em ambos os casos o Quartzo pode apresentar diferentes aspectos cromáticos, podendo proporcionar as variedades mais frequentes: Quartzo leitoso, Quartzo rosa e Quartzo hialino. Apesar do seu grau de pureza, o magma possui voláteis que precipitando e por alteração, vão originar minerais, tais como a Pirite e a Arsenopirite, que são contaminantes e penalizantes quando do aproveitamento do Quartzo. Por outro lado, os polimorfos de alta temperatura, por vezes aliam a sua pureza química e estrutural a inclusões fluidas, localizadas no interior da estrutura cristalina. Estas inclusões fluidas podem servir como geobarómetros e geotermómetros das condições de pressão e temperatura a que se formaram, mas vão baixar a pureza do Quartzo.

No entanto, é dos pegmatitos e filões de Quartzo, que sai a maior parte da matéria-prima que vai alimentar a indústria metalúrgica, graças à sua perfeição estrutural, homogeneidade e dureza, tornando-o um mineral inerte e por isso aplicado em moldes para que aguentem altas temperaturas, sem entrarem em fusão.

O Quartzo é igualmente, utilizado na indústria óptica, devido às propriedades atrás referidas, quando é hialino. A maior parte dos vidros comuns são constituídos por cerca de 75 % de sílica, sendo a matéria-prima areias especiais ricas em sílica. O conteúdo em minerais pesados, destas areias deve ser, segundo Weiss (1976), inferior a 0,1 % e situar-se abaixo de 0,05 % em areias de qualidade muito especial, não devendo estar representada nelas nenhuma espécie mineral dificilmente solúvel no vidro fundido, tais como, Corindo,

Cromite, Distena, Turmalina e Granadas, que iriam provocar infundidos (Lucas, 1991). Também a presença de matéria orgânica deverá ser reduzida, de forma a não provocar ambientes redutores nos fornos.

No Quadro XVI, mostram-se as especificações químicas necessárias, para o fabrico de vidros incolores, não do Quartzo pegmatítico, ou filoneano, mas de areias que deverão ser tão puras quanto aqueles. No fabrico de vidros e vidrados, as participações de Fe_2O_3, Cr_2O_3 e TiO_2, são determinantes, sendo que no caso do titânio ele só é problemático se estiver combinado com o óxido de ferro, formando Ilmenite e conferindo ao vidro a cor âmbar.

Quadro XVI - Especificações químicas das areias para vidros incolores (norma B.S. 2975 – 1958)

Componentes (%)	**Classes de Areia**		
	A	**B**	**C**
SiO_2	>99,5	>99,5	>98,5
Fe_2O_3	<0,008	<0,013	<0,03
Cr_2O_3	<0,0002	<0,0002	<0,0006
TiO_2	<0,03		

Fonte: Lucas, 1991

O Quartzo existente em rochas magmáticas, como é o caso do granito, pode estar presente, em concentrações até 30 %, mas por se encontrar disperso e juntamente com outros minerais, não é rentável economicamente a sua exploração. No entanto, por vezes acontecem mineralizações nas auréolas de alteração metamórfica, à volta dos granitos, onde é possível a sua extracção.

O quartzito é uma rocha que pode nalguns casos substituir o Quartzo. O quartzito teve origem inicialmente na desagregação de rochas magmáticas pré-existentes, pelo efeito da meteorização. Depois desses sedimentos terem sido transportados e posteriormente depositados, foram soterrados, podendo sofrer aumentos de pressão e temperatura, que levam a uma agregação selectiva das partículas e constituídas por sílica e à eliminação de impurezas. Quando se atinge o ambiente metamórfico, o grau de pureza é tão elevado que a concentração de Quartzo pode atingir os 100 %. Daí que a exploração do quartzito só se justifica se for utilizado em indústrias exigentes, como é o caso da cerâmica refractária.

O cherte e o sílex, correspondem também a concentrações elevadas de SiO_2, no entanto, a sua génese está relacionada com ambientes sedimentares, sendo de origem química ou bioquímica, através de recristalizações de organismos vivos, como por exemplo de radiolários e diatomáceas que possuem partes duras siliciosas. O processo de formação, passa pela dissolução destes organismos, seguida de recristalização, levando a que o Quartzo assim formado possua pureza e estrutura similares às que são próprias do Quartzo de alta temperatura.

As areias são depósitos sedimentares, resultantes da deposição das partículas transportadas pela água e pelo vento, quando estes perdem capacidade de transporte, precipitando-as de forma selectiva, consoante a sua densidade.

Como o Quartzo é dos minerais mais resistentes, vai persistir e tornar-se no elemento predominante nesses depósitos. No entanto, casos há, em que se formam areias autóctones, onde as partículas não são sujeitas a transporte.

Na concentração de areias em ambiente fluvial, o que preside é a densidade das partículas, sendo os últimos minerais a serem depositados os mais finos caso dos minerais argilosos e não argilosos a eles associados.

As condições de formação dos depósitos de areias eólicas, são as mesmas que presidiram à formação das areias antes referidas, pelo que as areias eólicas possuem características semelhantes.

Nos depósitos marinhos, a areia é mais arredondada e mais trabalhada, visto os grãos terem sofrido maior transporte. Também aqui o aspecto da densidade das partículas é importante, bem como a resistência dos minerais. De facto, em ambientes de transição, verifica-se uma gradação, as partículas mais grossas e densas acumulam-se do lado continental e as partículas mais finas e menos densas são depositadas em zonas mais interiores do mar.

No entanto, a aleatoriedade verificada na dinâmica existente no processo sedimentar, quer de areias, quer de argilas, leva vulgarmente a variações espaciais dos materiais, tanto na horizontal, como na vertical, sendo necessário um estudo sedimentológico e uma avaliação de recursos de forma exaustiva, antes do início de qualquer exploração.

As fontes tradicionais de sílica são as areias, que consoante o seu teor são referenciadas como areias comuns ou areias especiais, tendo em ambos os casos, nos

últimos anos, obtido o reconhecimento geral, quer pela sua importância geológica, quer pelo valor económico que representam.

No entanto, no caso da areia comum, trata-se de uma matéria-prima de grande valor económico local, pelo que as unidades extractivas se situam próximo dos mercados consumidores, evitando-se custos adicionais inerentes ao seu transporte.

Geograficamente, em Portugal continental, os areeiros, situam-se preferencialmente nas Orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional e nas Bacias Terciárias do Tejo e do Sado.

As areias comuns em Portugal, são exclusivamente destinadas à construção civil, verificando-se concentrações em dunas litorais, terraços, nas faixas costeiras ocidental e meridional e em ambientes fluviais.

Os extensos cordões dunares, existentes ao longo da costa portuguesa, constituem uma fonte quase inesgotável de areias, no entanto, é fundamental a observação cuidada e a consciencialização dos grupos económicos, no sentido da exploração dever ser feita de forma criteriosa e planificada, evitando-se a lavra ambiciosa que indubitavelmente acarreta impactos ambientais de variadíssima ordem.

As areias Cretácicas, são constituídas maioritariamente por grãos de Quartzo, por uma fracção silto-argilosa que pode atingir valores próximos dos 20 % e, por uma pequena percentagem de Feldspato.

As formações datadas entre o Miocénico e o Quaternário Inferior – Plistocénico, formam extensas áreas, e nelas ocorrem depósitos onde a extracção de areia comum é intensa.

As características das areias comuns variam ligeiramente, apresentando as formações Miocénicas um carácter mais argiloso, enquanto que os depósitos Pliocénicos e Quaternários são predominantemente arenosos. Perante tal facto, conclui-se que os depósitos de areia comum, em termos granulométricos são bastante variados, podendo ser constituídos por areias finas e bem calibradas, ou por areias grosseiras e mal calibradas. Esta variação também se faz sentir na componente silto-argilosa que pode ser inexpressiva, ou estar presente em quantidades significativas, atingindo valores na ordem dos 30 %. Outra diferença marcante entre estas areias de idades diferentes, diz respeito à presença de Moscovite, mais abundante nos depósitos Miocénicos, do que nos de idade mais recente.

Mineralogicamente, as areias comuns são constituídas essencialmente por Quartzo rolado ou anguloso, com uma participação de Feldspato, no caso de areias arcósicas, que pode chegar aos 30 %.

Relativamente às areias especiais, são consideradas como tal quando possuem características próprias adequadas à sua utilização em indústrias mais exigentes. Dessas características, sobressaem a granulometria, a componente da fracção argilosa, o índice de finura, a mineralogia, a morfoscopia dos grãos de Quartzo e a composição química.

A nível nacional, é de referir que os principais depósitos de areias especiais ocorrem em Rio Maior e Coina, no Concelho do Seixal, quer pelas suas dimensões, quer pela qualidade das suas areias. Outros depósitos de menor importância localizam-se nos Concelhos de Águeda (Aguieira), Figueira da Foz (Alhadas), Pombal (Vale de Açougue e Quinta), Leiria (Barosa), Santarém (Vale de Santarém) e Alenquer (Camarnal).

São dos depósitos de Rio Maior, Coina e Alhadas que saem a maior parte da areia, matéria-prima para as indústrias cerâmica, vidreira, fundição, tintas e fabrico de colas.

É de facto em Rio Maior que se localiza o maior pólo extractivo de areias que formam, um depósito de idade Plio-Plistocénica, onde se localizam em horizontes superiores diatomitos alternados com linhitos e em horizontes inferiores areias brancas constituindo reservas na ordem dos 673 Mt até aos 60 m, prevendo-se ainda semelhante quantidade para profundidades maiores. Juntamente com a areia faz-se também a recuperação de caulino, subproduto do tratamento da areia, estimando-se que as reservas de caulino acima e abaixo da cota dos 60 m, se situem na ordem dos 104 Mt.

As areias brancas de Rio Maior, são muito finas, com 90 % das partículas entre as 20 e as 100 malhas, possuindo valores superiores a 90 % de Quartzo, caulino entre 4 e 8 % e, em menores quantidades, Turmalina nas variedades preta e castanha (Dravite), Andaluzite, Silimanite, Estaurolite, Hematite e Magnetite (Moreira, 1971; 1974).

Apesar de um grau de pureza bastante aceitável, as areias de Rio Maior possuem teores de Fe_2O_3 entre 800 e 1200 ppm, correspondendo percentualmente a valores entre 0,18 e 0,22. Com vista a aplicações mais nobres, tal como o fabrico de cristais, ou silicone, são obrigatoriamente necessários processos de purificação dessas areias.

Vários trabalhos têm sido efectuados, no sentido de se obter areias de Rio Maior ainda mais puras. Moreira (1971), efectuou ensaios de separação do Fe_2O_3, através de flutuação com ácidos gordos e com petróleos sulfonados, tendo conseguido uma

purificação da areia até valores na ordem de 200 p.p.m. naquele óxido, para o primeiro reagente e valores um pouco inferiores para o segundo.

Mais tarde, o mesmo autor realizou ensaios de separação através de separadores electromagnéticos de alta intensidade (19000 gausses) de campo por via húmida, tendo conseguido areias com 155 p.p.m. de Fe_2O_3, eliminando cerca de 92 % deste óxido de ferro, revelando-se assim mais eficaz que o método anterior.

As areias especiais de Coina, também elas de cor branca e granulometricamente homogéneas e bem calibradas, são no entanto de qualidade ligeiramente inferior às de Rio Maior, estando associadas a areias comuns com reservas superiores às de areia especial. Assim, o depósito de Coina possui reservas na ordem de $5,4x10^9$ ton. de areia branca e $32,4x10^9$ ton. de areia comum, sendo fundamentalmente destinadas à construção civil. É o depósito de Coina a fonte principal, a nível nacional, desta matéria-prima, para a construção civil.

A composição destas areias é essencialmente quartzosa, com percentagens entre 70 e 95 %, com participação variável, mas pouco significativa, de Feldspatos e minerais pesados (Turmalina, Andalusite, Estaurolite, Zircão, Granada, etc), contendo ainda argilas com teores entre 0,9 e 14,4 %. As argilas são fundamentalmente cauliníticas, a oscilarem entre os 54 e os 100 %, com quantidades subordinadas de Ilite.

Tecnologicamente, podem considerar-se quatro tipos de areias siliciosas: areia húmida, areia seca, farinha de sílica e Cristobalite, tratando-se esta última de areia calcinada, com um grau de brancura elevado e com um coeficiente de expansão térmica muito baixa. Qualquer um destes tipos de areias, têm variadíssimas aplicações industriais. Particularmente na indústria cerâmica, todos estes tipos de areias são utilizados, sendo aplicados nos diferentes subsectores, consoante os seus requisitos e as características destas matérias-primas.

A areia, na indústria cerâmica, tem como função o controlo das contracções excessivas da pasta, verificadas durante a secagem e a cozedura, bem como do coeficiente de expansão térmica que mais tarde impossibilita o acordo pasta / vidrado, levando ao surgimento de defeitos, tais como o craquelet. O seu papel de desengordurante, faz-se sentir também nos processos de enchimento, contribuindo para uma melhor desfloculação da suspensão, ou barbotina.

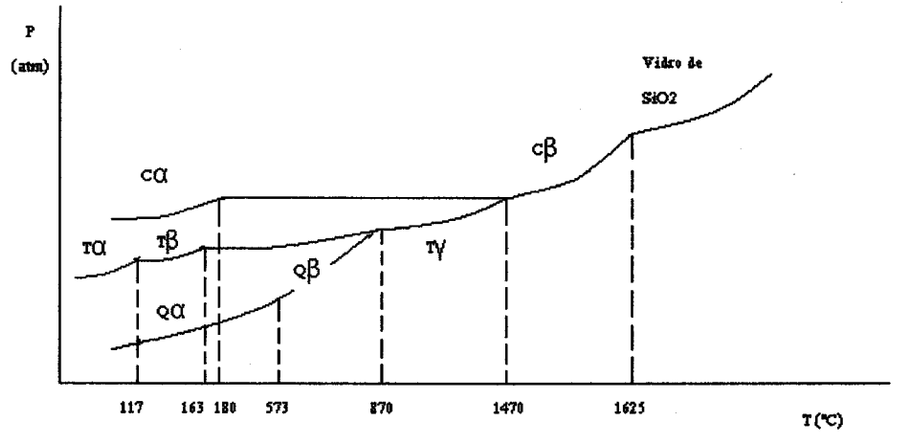
No entanto, apesar da areia siliciosa ter um papel fundamental no controlo volumétrico das pastas durante o processo de fabrico de um corpo cerâmico, é necessário o conhecimento pormenorizado deste material, devido às características próprias do Quartzo e as suas modificações estruturais, traduzidas por alterações da estrutura e forma cristalina, causadas pelos aumentos e diminuições de temperatura.

De facto, à medida que se dá um aumento da temperatura, a sílica vai adoptando diferentes formas estáveis. Tal como se pode observar na Figura 26, aquecendo até 573 ºC, a esta temperatura dá-se uma transformação do Quartzo α para Quartzo β, com consequente variação brusca de volume. Continuando o aquecimento, verifica-se uma passagem para Tridimite α a 870 ºC, surgindo a Cristobalite β a 1470 ºC.

O arrefecimento entre 573 ºC e a temperatura ambiente, deve ser efectuado a ritmo uniforme, caso contrário corre-se o risco de se criarem tensões e roturas no corpo cerâmico.

Ao proceder-se ao arrefecimento, os estados de equilíbrio não se sucedem como no aquecimento, podendo a Cristobalite β manter-se até temperaturas próximas de 200 ºC, transformando-se de seguida em Cristobalite α.

Por outro lado se o aquecimento não atingir 1470 ºC, todo o Quartzo acaba por se transformar em Tridimite β, não voltando a retomar a estrutura própria do Quartzo α.



Q – Quartzo (α, β); T – Tridimite (α*, β*, γ); C – Cristobalite (α*, β)
* Em equilíbrio metaestável
Fig. 26 - Diagrama PT para os diferentes polimorfos da sílica

Este perfeito conhecimento do comportamento dos polimorfos de sílica, bem como das variações do volume dos mesmos com a temperatura, é de grande importância para a produção de refractários, particularmente usados nos fornos da indústria siderúrgica. Este facto, leva à preferência de utilização de misturas de Cristobalite com Tridimite nas indústrias onde são produzidos materiais a altas temperaturas, evitando-se assim as grandes variações de volume verificadas na passagem de Quartzo α para Quartzo β. Porém, é de referir que a Cristobalite sofre uma grande variação de volume ao passar da forma β para a forma α, durante o arrefecimento, tal como consta no Quadro XVII e na Figura 27 , pelo que é preferível a utilização da Tridimite, apesar da inevitável passagem para Cristobalite a temperaturas elevadas.

Quadro XVII - Variações de volume referentes às diferentes transformações polimórficas da sílica

Variação de Volume (%)	**Transformações polimórficas de sílica (transformações rápidas e reversíveis)**
+ 0,82	573 °C Quartzo α ↔ Quartzo β
+ 0,2	117 °C Tridimite α ↔ Tridimite β
+ 0,2	163 °C Tridimite β ↔ Tridimite γ
+ 3,7	180 °C Cristobalite α ↔ Cristobalite β

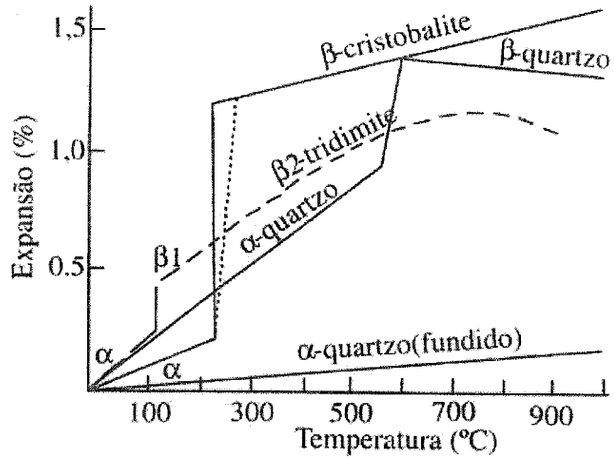


Fig. 27 - Expansão térmica de materiais siliciosos (adapt. Kotzin, 1994; Velho *et al*, 1998)

Um dos aspectos a ter em conta, refere-se à granulometria da areia. Se esta, está presente em grãos grosseiros, vai provocar uma abertura da estrutura da peça cerâmica, o que leva a uma diminuição da resistência mecânica.

O Quartzo em excesso, pode causar um incremento da refractaridade da pasta e uma redução da contracção de cozedura, graças ao aumento de volume verificado 573 °C. O facto do processo de secagem se tornar mais rápido, significa que a peça é mais porosa, graças à introdução da areia, levando contudo, a uma inevitável redução da resistência mecânica do corpo cerâmico.

Capítulo 6

Metodologias de Trabalho

As metodologias de trabalho adoptadas tiveram por objectivos:

1 – a identificação de todas as formações geológicas existentes no Concelho de Santiago do Cacém;

2 – a caracterização físico-química de todas as litologias identificadas;

3 – a caracterização do comportamento dos materiais geológicos, previamente seleccionados, nas diversas fases do processo cerâmico;

4 – a caracterização tecnológica de pastas cerâmicas elaboradas com as matérias-primas seleccionadas.

Os trabalhos de campo foram condicionados pela densidade de centros urbanos e pela rede viária existentes no Concelho de Santiago do Cacém, bem como pelos afloramentos observáveis, pelo que se optou por uma amostragem aleatória, tentando abarcar todas as formações geológicas presentes.

Na Figura 28 consta o enquadramento geográfico da zona estudada, bem como a densidade de amostragem (representada pelos pontos azuis inseridos no mapa).

A localização detalhada de toda a amostragem consta no Anexo I.

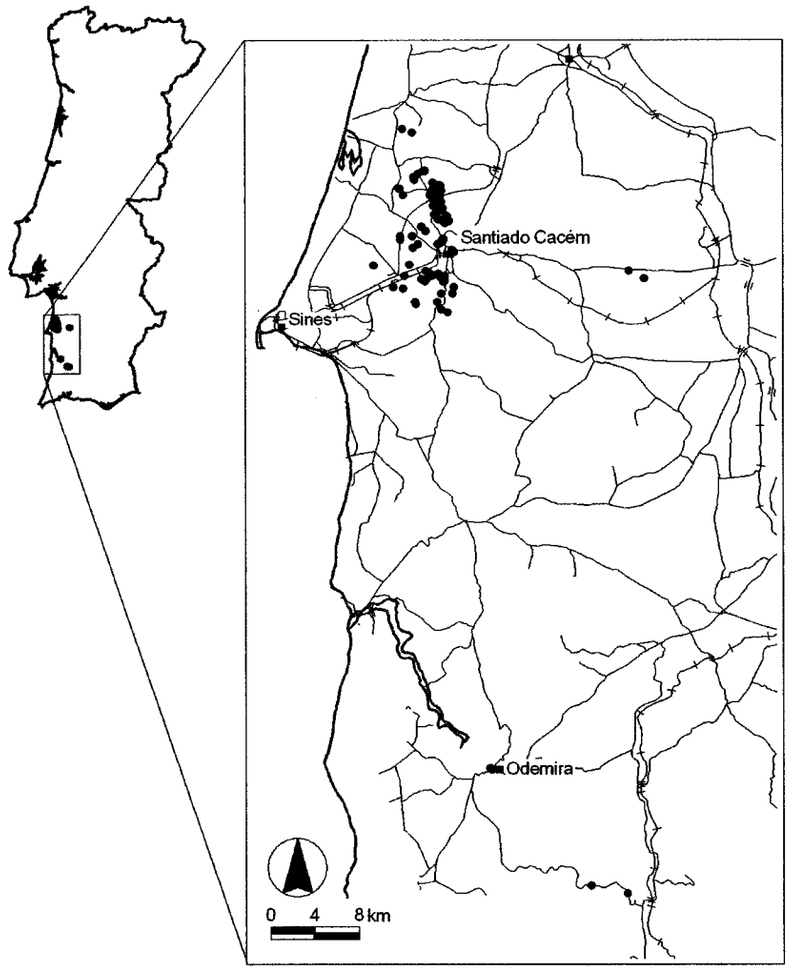


Fig. 28 - Enquadramento Geográfico da área em estudo

Os ensaios tecnológicos foram realizados nos laboratórios do CENCAL, Centro de Formação Profissional Para a Indústria Cerâmica, nas Caldas da Rainha, tendo sido adoptado para a preparação dos corpos de prova, o processo de conformação por extrusão.

Os resultados dos ensaios tecnológicos, estando condicionados pelas condições laboratoriais e pela tipologia dos equipamentos usados, podem diferir ligeiramente dos resultados obtidos em processo industrial, onde todo o processo está dimensionado para a produção em série e de alto rendimento. Pelas excepcionais condições de compactação das pastas cerâmicas e da sua conformação, na indústria obtém-se posteriormente uma sinterização mais eficaz, permitindo valores inferiores da retracção e valores superiores da resistência mecânica, pelo que os parâmetros determinados em ambiente industrial, reflectirão uma melhoria em relação aos parâmetros determinados em ambiente laboratorial. No entanto, a elevada experiência do CENCAL, onde todos os processos

laboratoriais estão perfeitamente rotinados, facultando um eficaz apoio técnico à indústria cerâmica, faz prever que serão inexpressivas as diferenças no comportamento dos materiais elaborados em laboratório e dos materiais resultantes do processo fabril.

6.1. Metodologia dos Trabalhos de Campo

Os trabalhos de campo tiveram como base a Folha 42-C (Santiago do Cacém), da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000, e trabalhos de cartografia geológica desenvolvidos na área pelo Dr. Giuseppe Manuppella e colaboradores.

Cada amostra de solo ou rocha compreendeu cerca de 10 a 15Kg de material. Todas as amostras colhidas foram devidamente etiquetadas com a referência A, seguida do respectivo número de ordem, tendo sido inseridas em carta topográfica. Foi, ainda, elaborado um registo fotográfico de todas as amostras, bem como do seu enquadramento geológico.

A amostragem foi efectuada em três zonas distintas:

- zona de Santiago do Cacém, mais extensa, abarcando uma área que vai da Aldeia dos Chãos, a sul desta cidade, até Vale Figueira, já relativamente próximo de Melides, definindo-se um corredor de 18 Km x 8 Km, perfazendo uma área total estimada em cerca de 144 Km^2;

- zona de Boticos, junto à estrada nacional 121, entre Santiago do Cacém e a Freguesia de Ermidas-Sado;

- zona de Sabóia – Odemira.

As razões que motivaram a recolha de amostras na zona de Boticos, tiveram a ver com o facto de haver na zona boas reservas de areias e argilas datadas do Plio-Plistocénico, que desde o início do Século XX, têm servido de suporte, de forma mais ou menos contínua, à indústria da cerâmica estrutural. As amostras aqui recolhidas foram referenciadas da seguinte forma: argila – A116 e A117; areia quartzosa – A118.

As amostras recolhidas entre Sabóia e Odemira, apesar de se encontrarem distantes da área de estudo, justificam-se pelo facto de nesta zona, a Formação de Mira se apresentar com horizontes mais possantes de xisto, do que de grauvaques, o que não acontece na zona

de Santiago do Cacém. Assim foram colhidas as amostras A119, constituída por xisto são, e as amostras A120 e A121, constituídas por xisto apresentando elevado grau de alteração.

A amostra A115 não aparece referenciada, pelo facto de ter sido colhida numa oficina de oleiro, em Melides, tendo a sua extracção sido feita num antigo barreiro, já inexistente, local presentemente ocupado por um núcleo urbano.

As amostras foram inseridas inicialmente numa base constituída pelas cartas topográficas, à escala 1:25000, nº 505 (Santo André – Santiago do Cacém), nº 516 (Santiago do Cacém), nº 517 (São Bartolomeu da Serra – Santiago do Cacém), nº 518 (Ermidas – Santiago do Cacém), nº 553 (Odemira) e nº 569 (Sabóia - Odemira).

O trabalho de campo compreendeu a amostragem de todos os litótipos existentes na região, tendo sido recolhidas 126 amostras nas seguintes formações geológicas:

- Paleozóico / Carbónico – Culm; Formação de Mira (grauvaques e xistos carbonosos);
- Mesozóico / Triásico – Arenitos de Silves;
- Mesozóico / Jurássico:
  - Complexo pelitico-carbonatado evaporítico de Silves;
  - Dolomitos em plaquetas;
  - Complexo vulcano-sedimentar; margas dolomíticas e calcários oolíticos;
  - Dolomitos e margas dolomíticas e calcários da Fateota;
  - Calcários, margas e conglomerados de Deixa-o- Resto;
- Cenozóico / Miocénico – Níveis marinhos do litoral; arenitos mais ou menos argilosos, argilitos e cascalheiras;
- Cenozóico / Quaternário – Areias com seixos; areias alaranjadas e avermelhadas com seixos de Quartzo, xisto e fragmentos de arenitos; dunas consolidadas.

A Figura 29 mostra um excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, no qual está representada toda a zona de Santiago do Cacém, e as formações geológicas aí existentes.

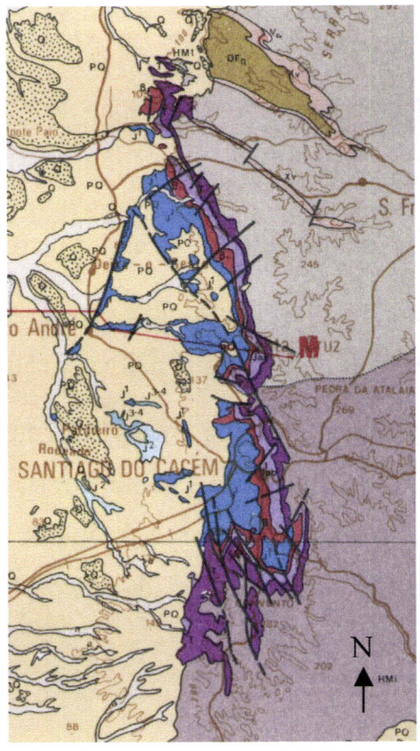


Fig. 29 - Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona de Santiago do Cacém

Na Figura 29 observa-se uma mancha cinzenta a nordeste, correspondente à Formação de Mértola, com pouco interesse para o estudo efectuado. No seu seio, surge uma "janela" de cor verde correspondente à Formação filito-quartzítica, onde figuram filitos, siltitos e quartzitos, rodeados por uma pequena franja de xistos siliciosos e tufitos, xistos negros e xistos borra de vinho. Também estas duas formações não apresentam interesse para o estudo planeado.

A mancha a Sudeste da carta representa a Formação de Mira (grupo do Flysh do Baixo Alentejo), onde predominam os grauvaques e xistos, tendo estes sido sujeitos a amostragem.

A Oeste surge o Plio-Plistocénico, com grande interesse no estudo de possíveis matérias-primas para a indústria cerâmica, onde figuram as areias, os arenitos e as cascalheiras do litoral do Baixo Alentejo e do Vale do Sado, revelando algumas manchas ligadas a terraços fluviais e depósitos de vertente

Na zona central e com orientação aproximada NS, de nascente para poente, estão representadas as seguintes Formações Mesozóicas:

- Arenitos de Silves de idade Triásica;

- Complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves;

- Complexo vulcano-sedimentar;

- Dolomitos, calcários dolomíticos e calcários margosos e margas associadas

Por fim, no meio do Plio-Plistocénico surgem pequenas "janelas" referentes a formações do Jurássico Médio, onde figuram margas e calcários detríticos.

A Figura 30 evidencia a geologia correspondente à área onde foram colhidas as amostras A116, A117 e A118, localizadas junto à estrada nº 121, que liga Santiago do Cacém a Ermidas-Sado. As amostras foram colhidas na Formação Plio-Plistocénica, representada na figura pela mancha referenciada como PQ, existente no seio da Formação de Mértola.

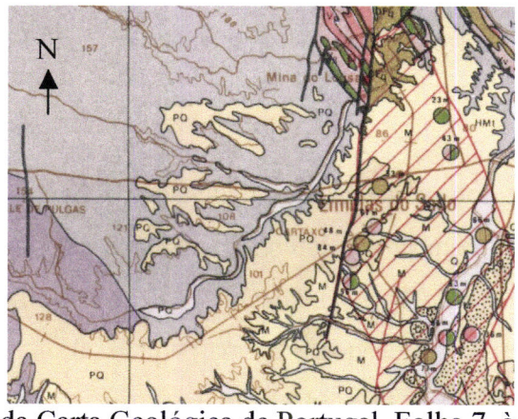


Fig. 30- Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona de Boticos / Arealão, junto à estrada 121

A Figura 31 representa o enquadramento geológico da zona onde foram colhidas as amostras de xisto, A119, A120 e A121, pertencentes à Formação de Mira, tendo as duas primeiras sido colhidas na estrada entre Sabóia e Odemira, que apesar de não estar representada no mapa, percorre a margem sul do rio Mira. A amostra A121, foi também colhida na mesma Formação, mas na saída Norte de Odemira, junto àquela povoação, na estrada nº 120.

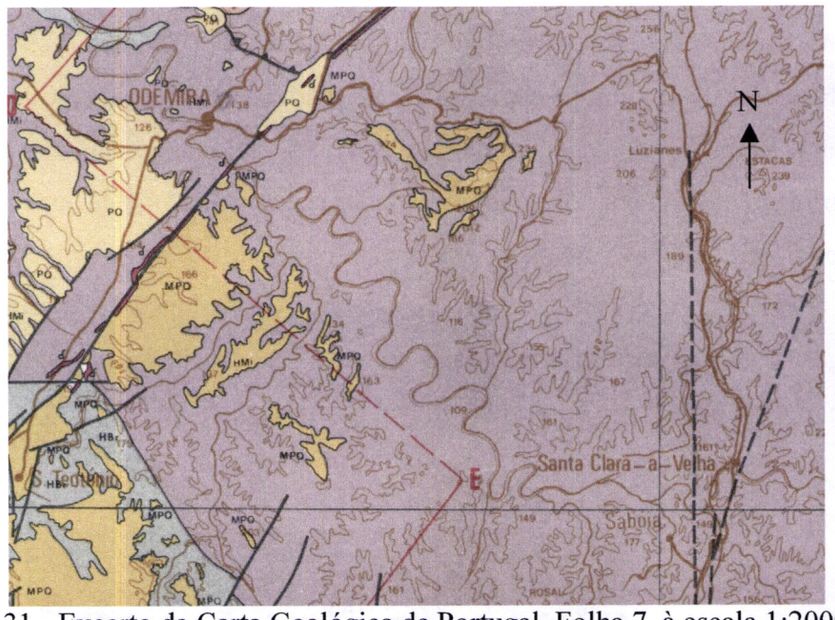


Fig. 31 - Excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, à escala 1:200000, representando a zona entre Sabóia e Odemira

A Figura 32, evidencia o local onde foi retirada a amostra A120, na Formação de Mira, podendo-se observar o xisto profundamente argilisado. A amostragem foi efectuada num talude junto à estrada que liga Odemira a Sabóia, onde os níveis de xisto são predominantes, ao contrário do que se observa na mesma Formação, na zona de Santiago do Cacém.

Fig. 32 - Amostra A120

As Figuras 33 e 34 mostram um afloramento do Complexo pelítico-carbonatado evaporítico de Silves, junto à estrada IC33, a norte de Santiago do Cacém, de onde se retirou a amostra A1A0, sendo possível observar-se as duas tonalidades de margas que, deram origem inicialmente à amostra A1 (marga vermelha, marcadamente dolomítica e que é predominante) e à amostra A0 (marga cinzenta). Para efeito da realização dos ensaios tecnológicos, recolheu-se uma amostra (A1A0) em que participavam os dois tipos de marga. As caracterísiticas de ambas as margas serão abordadas no capítulo destinado ao tratamento dos dados, visto apresentarem composições distintas.

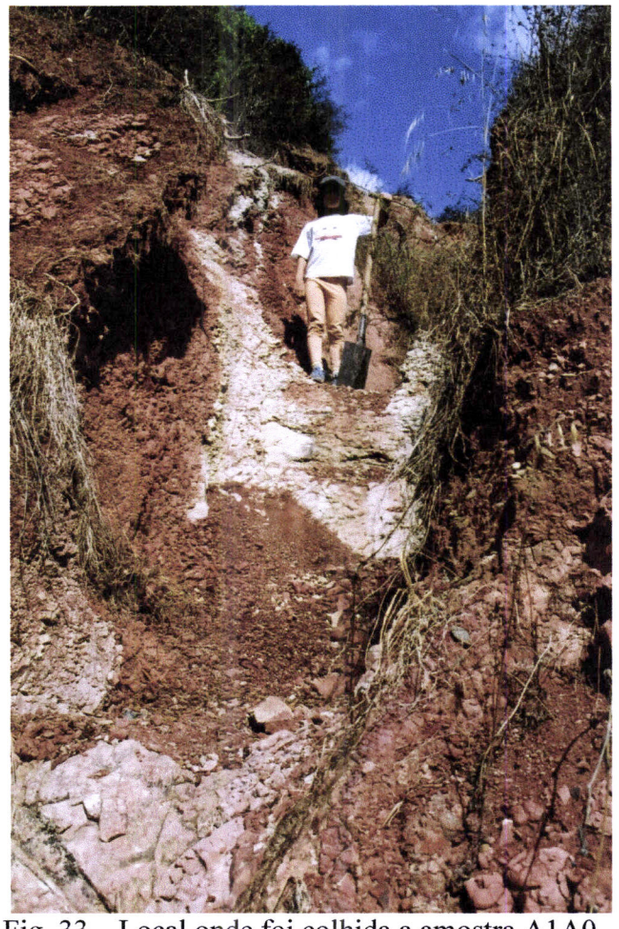


Fig. 33 – Local onde foi colhida a amostra A1A0

Fig. 34 - Pormenor dos dois tipos cromáticos de marga representados na amostra A1A0

A Figura 35 mostra um afloramento de dolomía pertencente à formação dos dolomítos em plaquetas, de idade Retiano-Hetangiano, que ocorre na antiga pedreira da OPCA, a sul de Santiago do Cacém, junto à Aldeia dos Chãos. É de referir que estas dolomías já foram sujeitas a exploração, para aplicação na construção civil e rodoviária. Neste local foi colhida a amostra A16.

Fig. 35 - Amostra A16, dolomías em plaquetas.

A Figura 36 mostra o local donde foi extraída a amostra A5, constituída por uma marga do Hetangiano- Sinemuriano, mas denotando uma alteração mais acentuada que a A1A0, vindo-se a revelar, após análise por DRX ter composição bastante distinta das anteriores. A amostra foi colhida a Sul da estrada IC33, estando inserida na faixa margosa de orientação NS, tal como se observa no excerto da Carta Geológica de Portugal, Folha 7, patente na Figura 29.

Fig. 36 - Amostra A5, constituída por marga esmectítica

A zona de Cabeço do Barro, assim denominada por nela existir um pequeno barreiro que em tempos alimentou uma unidade fabril de produção de telha, com expressão local, está localizada numa pequena "janela" no seio de terrenos Plio-Plistocénicos, onde surge a Formação reconhecida e denominada como calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto, datada do Kimeridgiano-Oxfordiano médio. A amostra A112 é constituída pela argila colhida nesse Barreiro. No entanto, e apesar de ter sido usada nos ensaios tecnológicos, deve referir-se que se trata de um pequeno afloramento, não se sabendo na realidade a verdadeira dimensão do depósito.

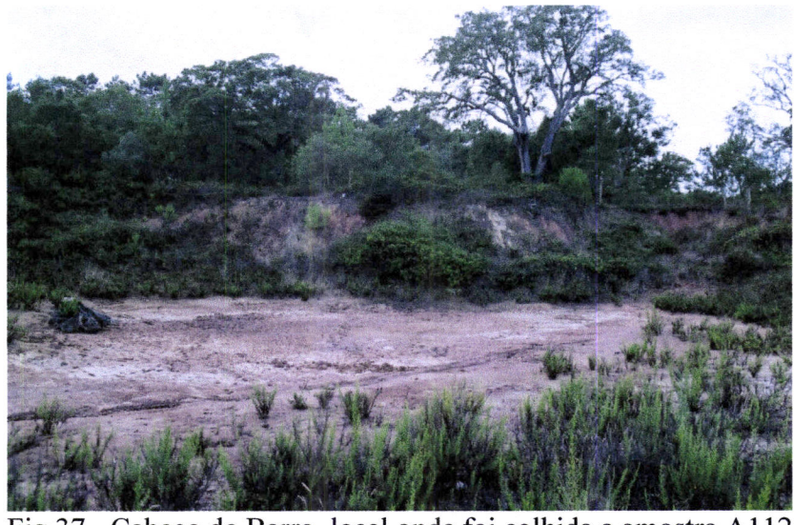


Fig.37 - Cabeço do Barro, local onde foi colhida a amostra A112

A Figura 38 mostra um afloramento onde estão representadas areias avermelhadas de idade Plio-Plistocénica que, constituem a maior mancha na região, a seguir à Formação de Mira. A amostra A10 foi colhida no local de Serro do Pião.

Fig. 38 - Amostra A10; areias avermelhadas Plio-Plistocénicas

Nas Figuras 39 e 40 estão referenciadas, respectivamente, as amostras A117 e A118, sendo a primeira constituída por argila e a segunda por areia quartzosa. Ambas foram colhidas no mesmo local, no lugar da Barradinha, junto à estrada Santiago do Cacém – Ermidas-Sado, onde o depósito de argila ocorre subjacente a uma capa constituída pela areia quartzosa. É de referir que a argila já foi usada no fabrico de cerâmica estrutural, na

fábrica Cerâmica Sul do Sado, na povoação da Cova do Gato. A amostragem foi efectuada num depósito intercalar que alimentava a referida fábrica e não "in-situ", devido ao facto da zona se encontrar completamente alagada ou coberta pela capa de areia quartzosa.

Fig. 39 - Depósito onde foi colhida a amostra A117

Fig. 40 – Depósito de areia quartzosa, onde foi colhida a amostra A118

No Quadro XVIII estão referenciadas a totalidade das amostras assim como o tipo litológico a que pertencem.

Quadro XVIII - Distribuição das amostras pelas diferentes litologias que ocorrem na região em estudo

Litologias	Amostras	Total
Grauvaques /siltitos	A6, A48 (siltito), A72 (siltito), A73, A76, A78, A97	7
Xistos	A8, A11, A35, A47, A66, A74, A119, A120, A121	9
Arenitos de Silves	A7, A27, A49, A96	4
Arenitos (Het.-Ret.)	A24, A69, A77, A101	4
Margas	A0, A01, A1, A1`, A1A0, A2, A3, A4, A5, A19, A23, A25, A38, A39, A44, A50, A51, A56, A60, A79, A84, A106	22
Argilas	A15, A32, A61, A70, A80, A95, A100, A111, A112, A114, A115, A116, A117	13
Basaltos	A14, A17, A18, A42, A53, A59, A64, A103	8
Dolerito /Arcose	A71, A83	2
Dolomias	A12, A16, A20, A21, A22, A33, A37, A40, A41, A43, A52, A54, A55, A58, A65, A81, A99, A102, A104, A105	20
Calcários	A13, A21`, A29, A30, A31, A45, A63, A68, A75, A89, A93, A98, A109, A110	14
Areias (Plio-Plist.)	A10, A26, A28, A34, A36, A46, A57, A62, A67, A82, A90, A91, A92, A107, A113, A118	16
Areias (Plistocénico)	A9, A85, A86, A87, A88, A94, A108	7
	Total	126

6.2. Metodologias dos Trabalhos Laboratoriais

As análises químicas e mineralógicas das amostras recolhidas foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e na Unidade de I&D "Minerais Industriais e Argilas", nele sedeada.

Outros ensaios de caracterização física e de avaliação de propriedades inerentes às argilas, nomeadamente: análise granulométrica, expansibilidade, plasticidade, limites de consistência, determinação da matéria orgânica, capacidade de troca catiónica e ensaio de azul de metileno, tiveram lugar no Departamento de Geociências da Universidade de Évora.

De todas as litologias amostradas e caracterizadas física e quimicamente, seleccionaram-se margas e dolomias do período Jurássico, areias, arenitos e argilas do Plio-Plistocénico e xistos da Formação de Mira datadas do Carbónico, com vista à avaliação dos seus comportamentos nas diversas fases do processo cerâmico. Todos os ensaios cerâmicos que incidiram, quer nas possíveis matérias-primas, quer nas pastas cerâmicas com elas efectuadas foram realizados no CENCAL – Centro de Formação Profissional para a Indústria Cerâmica, nas Caldas da Rainha.

As amostras após terem sido recepcionadas no laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Évora, foram espalhadas sobre plásticos e deixadas a secar ao ar.

As amostras depois de secas foram seguidamente desagregadas, tendo-se adoptado para os solos e para as rochas brandas ou alteradas, uma desagregação manual com o auxílio de maços de borracha. As amostras de rocha consolidada ou sã foram submetidas a desagregação e diminuição do tamanho do grão através de um moinho de maxilas Retsch, tipo BB/1ª.

Depois das amostras terem sido devidamente desagregadas e moídas, foram sujeitas a um quarteamento com vista à sua homogeneização, evitando-se assim possíveis segregações granulométricas, retirando-se de seguida porções de 1500 g. O restante material foi armazenado para futura utilização em ensaios cerâmicos.

Nas 1500 g separadas foram executados novos quarteamentos e peneiramentos com vista à preparação de provetes para a execução de ensaios fisico-químicos.

Sendo assim, esta porção de amostra passou inicialmente pelo peneiro nº 4, (4,75mm) de onde foi retirado o 1º provete para o ensaio de determinação da densidade das partículas. De seguida, a parte sobrante passou pelo peneiro nº 10 (2,00 mm) de onde saíram provetes para a determinação da matéria orgânica e para a determinação da superfície específica através do ensaio do azul de metileno. Continuando na sequência de peneiração, o material foi sujeito a novo corte no peneiro nº 40 (425 μm), de onde se extraíram porções para os ensaios de expansibilidade e dos limites de consistência. Finalmente, o material passou no peneiro nº 230 (63 μm), para a formação de provetes para os ensaios de difracção de raios X, capacidade de troca catiónica e corte a 2 μm.

6.2.1. Ensaios de Caracterização Físico-Química

6.2.1.1.Granularidade e Análise Granulométrica

A distribuição dimensional do grão de uma argila, ou matéria-prima cerâmica após moagem, para posterior incorporação numa pasta cerâmica, é um parâmetro essencial, visto condicionar fortemente o comportamento de uma matéria-prima, ou de uma pasta, ao

longo de todo o processo cerâmico. Assim, a distribuição granulométrica de uma matéria-prima cerâmica, está intimamente relacionada com a sua plasticidade, com a variação dimensional durante a secagem e a cozedura, com a capacidade de rehidratação dos materiais após secagem e de absorção após cozedura, nas suas resistências mecânicas e no início da fase vítrea.

A distribuição dimensional do grão tem a ver com a distribuição e classificação dos materiais em várias classes granulométricas, ao passo que a dimensão do grão se reporta simplesmente ao seu tamanho, ou seja, ao seu d.e.e. (diâmetro esférico equivalente) que corresponde ao diâmetro de uma esfera virtual que circunscreve cada partícula e que lhe é equivalente em volume (Gomes 2002).

A argila é sem dúvida, o material geológico com granularidade mais fina, visto ser constituída fundamentalmente por minerais argilosos, cujo diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) é inferior a 2 μm, podendo no entanto incluir partículas de dimensão superior, visto conterem também minerais não argilosos. Todos os outros sistemas granulares dispersos, são também caracterizados por uma determinada granularidade, não havendo por vezes consenso quanto aos seus limites, particularmente nas classes dimensionais mais grosseiras.

Atterberg (1905) divulgou uma classificação (Quadro XIX) com base no valor unitário 2 mm, referindo-se à dimensão das partículas desenvolvida segundo uma progressão geométrica de razão dez, resultando sete intervalos, tendo os valores limites das classes, sido determinados pelas propriedades físicas, como a capilaridade, adesão e sensibilidade aos movimentos brownianos (Carvalho, 2005).

Quadro XIX - Escala de Atterberg

Dimensão em mm	**Designação Portuguesa**
> 200	Bloco
200 – 20	Burgau
20 – 2	Seixo
2 – 0,2	Areia Grossa
0,2 – 0,02	Areia Fina
0,02 – 0,002	Limo ou Silte
< 0,002	Argila

Wentworth (1922), divulgou uma nova escala, mais pormenorizada, mantendo o carácter geométrico da respectiva progressão. No âmbito desta dissertação, têm particular

interesse os limites granulométricos referentes à areia, ao limo e à argila, indicados no Quadro XX, por se referirem às fracções granulométricas mais frequentes nas matérias-primas utilizadas na indústria de cerâmica estrutural.

Quadro XX - Escala de Wentworth

Largura		**Designação**		
		Inglesa	**Portuguesa**	
Milímetros (mm)	> 256	Boulder	Bloco	Fenoclastos
	256 - 64	Cobble	Burgau	
	64 - 8	Pebble	Seixo	
	8 - 2	Granule	Areão	
	2 - 1	Very Coarse Sand	Areia muito grosseira	Areia
	1 – 0,5	Coarse sand	Areia grosseira	
	0,5 – 0,25	Medium sand	Areia média	
	0,25 – 0,125	Fine sand	Areia fina	
	0,125 – 0,063	Very fine sand	Areia muito fina	
Micra (μm)	63 – 31	Coarse silt	Limo grosseiro	Limo
	31 – 15,6	Medium silt	Limo médio	
	15,6 – 7,8	Fine silt	Limo fino	
	7,8 – 3,9	Very fine silt	Limo muito fino	
	3,9 – 2,0	Coarse clay	Argila grosseira	Argila
	2,0 – 1,0	Medium clay	Argila média	
	1,0 – 0,5	Fine clay	Argila fina	
	0,5 – 0,25	Very fine clay	Argila muito fina	
	0,25 – 0,13	Colloids	Colóides	

O método da sedimentação baseado na Lei de Stokes, baseia-se no facto de uma esfera, caindo livremente sob a influência da gravidade, através de um meio fluido, com determinada viscosidade, atinge uma velocidade constante segundo a expressão seguinte:

$$V(cm/s) = \frac{gD^2(ds - dm)}{18\eta}$$

onde:

g – constante da gravidade (em unidades CGS)

D – diâmetro da esfera (em cm)

ds – peso específico da substância que constitui a esfera (em g/cm^3)

dm – peso específico do meio dispersante (em g/cm^3)

η – viscosidade do meio dispersante (em poises)

No entanto, é de referir que pelo facto das partículas argilosas possuírem cargas eléctricas, e a sua queda não ser completamente livre graças à viscosidade do fluido e aos movimentos Brownianos, traduzidos por movimentos contínuos, desordenados e colisões entre as partículas, bem como por possuírem na sua maior parte formas lamelares e fibrosas, e não esferoidais, o movimento que possuem durante a sedimentação não é exactamente aquele que é preconizado na Lei de Stokes.

Quando o ensaio é realizado utilizando-se como meio dispersante a água, que possui viscosidade da ordem de 1 centipoise, para a temperatura de 20 ºC, e sendo conhecidos a constante de gravidade e os pesos específicos das partículas de argila e do fluido, a velocidade de queda é directamente proporcional ao quadrado do seu diâmetro. Assim, torna-se possível calcular as profundidades atingidas pelas partículas em determinados intervalos de tempo, estando essas velocidades directamente dependentes da temperatura.

A análise granulométrica foi realizada somente nas amostras utilizadas nos ensaios tecnológicos, tendo-se optado pelo método da sedimentação, obedecendo à Lei de Stokes e os procedimentos constantes na Especificação do LNEC E 196 – 1966.

Assim, realizou-se o ensaio nas amostras moídas e, na fracção de grão inferior a 2mm, por ser aquela que é utilizada na indústria da cerâmica estrutural, sendo por isso a dimensão limite escolhida para os ensaios tecnológicos.

Segundo a Especificação do LNEC o ensaio realiza-se em duas fases distintas:

1- peneiração por via húmida da fracção superior a 75 μm, incluindo um conjunto de peneiros ASTM, colocados por ordem decrescente 2,00 mm (nº 10), 0,841 mm (nº 20), 0,420 mm (nº 40), 0,250 mm (nº 60), 0,105 mm (nº 140) e 0,074mm (nº 200);

2- sedimentação da fracção inferior a 75 μm.

Durante a fase 1 a peneiração é efectuada na bateria de peneiros utilizando-se a água para facilitar a passagem dos grãos pelos peneiros, sendo recolhida num balde a fracção < 74 μm. As fracções retidas nos peneiros com abertura de malha compreendida entre 2 mm e 74 μm são cuidadosamente colocadas em copos e levadas à estufa e aquecidas a 105 -110 °C até peso constante.

Na fase 2 o infra 74 μm é despejado para uma proveta de 1000 ml, e submetido a agitação mecânica. Coloca-se de imediato o cronómetro em funcionamento e fazem-se leituras com o auxílio do densímetro ao fim de 1 min, 2 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 250 min, 1440 min e 2880 min.

Realizaram-se dois tipos de cálculos e construíram-se as curvas granulométricas respectivas:

- para os diâmetros esféricos aparentes em (mm), obtidos só por sedimentação;

- para o conjunto de resultados obtidos por sedimentação e por peneiração por via húmida.

6.2.1.2. Densidade

A determinação da densidade das partículas, foi realizada em laboratório, de acordo com a Norma NP-83 (1965), onde é descrita a técnica utilizada para a determinação deste parâmetro em partículas de solos que passem num peneiro de malha quadrada com 4,76mm de lado. Apesar da amostragem ter incluído na sua maior parte, amostras com diferentes graus de litificação e, portanto com fracções granulométricas superiores às preconizadas na Norma adoptada, optou-se pela Norma NP-83, pelo facto de que todas as matérias-primas cerâmicas antes de entrarem num circuito fabril serem sujeitas a desagregação e moagem, pelo que assim, obter-se-iam valores mais próximos dos materiais em condições de aplicação na indústria da cerâmica estrutural.

A densidade é a razão entre a massa de um determinado volume de material pela massa de igual volume de água destilada a 20 °C, sendo um valor adimensional.

Sendo as rochas e a argila, materiais naturais constituídos por diferentes minerais, a densidade obtida reflecte uma densidade média resultante da natureza e da proporção dos minerais constituintes. No caso particular de rochas silto-argilosas, a densidade das

partículas depende, basicamente, das percentagens relativas de Quartzo (densidade 2,65), de Feldspatos (a densidade varia com as espécies mineralógicas: Feldspatos potássicos 2,54 – 2,57; de Plagioclases 2,62 – 2,76), de Calcite (densidade 2,71) e de minerais argilosos (a densidade varia com as espécies mineralógicas: Caulinite 2,6; Ilite 2,6; Esmectites 2 – 3) (Hurlbut & Klein, 1985; Jeremias, 1997).

Segundo a Norma NP-85, tomou-se uma porção de amostra estimada em 25 g passada no peneiro nº 4, 4,75 mm submetida a secagem prévia em estufa a temperatura de 105 ºC. O provete foi posteriormente transferido para um picnómetro devidamente calibrado, ao qual havia sido adicionada água destilada até cerca de três quartos da sua capacidade, tendo ficado a saturar de água, as partículas do provete durante sensivelmente 12 h. Posteriormente, o ar remanescente foi eliminado por ebulição e agitação durante 10 minutos, tendo-se deixado repousar até ser atingida a temperatura ambiente. O picnómetro, de seguida foi cheio com água destilada até ao traço de referência, após o que foi pesado.

A densidade das partículas à temperatura de ensaio t_x, em relação à temperatura de 20 ºC da água destilada, foi determinada recorrendo-se à seguinte fórmula:

$$d_{20}^{t}s = \frac{m_4}{m_3 - (m_5 - m_4)} \times k$$

onde:

- m_3 refere-se à massa (g), do picnómetro cheio de água até ao traço de referência, à temperatura t_x;

- m_4 refere-se à massa (g), do provete seco;

- m_5 refere-se à massa (g), do picnómetro com o provete e a água à temperatura t_x;

- k é o quociente da densidade da água à temperatura t_x pela densidade da água a 20ºC.

6.2.1.3. Ensaio de Expansibilidade

A expansibilidade apesar de ser uma propriedade fundamental na caracterização geotécnica de rochas silto-argilosas, sendo por isso considerada uma propriedade geotécnica, reveste-se de algum interesse no âmbito deste estudo, visto que a

expansibilidade representa uma libertação de tensões associada à hidratação dos minerais argilosos e à alteração química de minerais não expansivos em minerais expansivos.

Por outro lado, atendendo ao facto de ter sido efectuada uma amostragem pormenorizada de todas as formações geológicas que ocorrem na região de Santiago do Cacém e, que em grande parte delas estão representadas rochas silto-argilosas, optou-se por estudar esta propriedade, visto os minerais argilosos, em contacto com a água, serem responsáveis pela reabsorção de água e expansão mecânica, conduzindo a uma perda de resistência da rocha e consequente alteração, podendo inclusivamente ser um indicador da apetência de determinado material rochoso como matéria-prima cerâmica.

A expansibilidade está normalmente relacionada com processos físico-químicos, ligados à hidratação de minerais argilosos, podendo ocorrer sob a forma de água adsorvida por tensão superficial às partículas coloidais (água higroscópica), de água capilar, formando películas contínuas preenchendo os microporos existentes entre as partículas sólidas e de água gravítica que ocupa os macroporos.

Sendo assim, num solo pode observar-se dois tipos de expansibilidade: expansibilidade intercristalina, onde a água é adsorvida, ocorrendo nas superfícies externas dos cristais argilosos e nos vazios existentes entre eles; a expansão intracristalina, tem a ver com a água absorvida, levando ao afastamento das camadas estruturais dos minerais argilosos, sendo particularmente sensíveis a este fenómeno, os minerais argilosos expansíveis como as Esmectites.

A expansibilidade também pode ocorrer por alteração de minerais preexistentes, como por exemplo a hidratação da Anidrite, levando à formação de Gesso e consequente aumento de volume da ordem de 60 %, e a oxidação da Pirite, produzindo-se ácido sulfúrico e sulfatos de ferro hidratados, levando também ao aumento de volume.

Por fim, a expansibilidade das rochas silto-argilosas e das argilas depende fundamentalmente dos minerais argilosos e da proporção entre minerais expansíveis e não expansíveis. Nos tipos de rochas onde a presença dos minerais argilosos é escassa, a expansibilidade depende sobretudo dos aspectos texturais e de cimentação dos grãos, onde a geometria e a distribuição dos vazios controlam a absorção da água (Jeremias, 1997).

O ensaio de expansibilidade foi realizado segundo a Especificação do LNEC, de Outubro de 1967, que fixa o modo de determinar a variação de volume, da fracção dum

solo que passa no peneiro nº 40 (0,420 mm), depois de absorver água por capilaridade através de uma placa porosa.

O método determina a expansibilidade através de um deflectómetro com precisão de 0,01 mm duma amostra de solo ou rocha desagregada e compactada.

A amostra com cerca de 100 g é, inicialmente, seca em estufa a 60 ± 2 ºC, até peso constante. O aparelho é montado e seguidamente o solo é colocado no molde, sofrendo uma compactação em duas camadas, com o auxílio de um pilão. A compactação deverá ser de 50 compressões em cada uma das camadas, devendo no final exceder ligeiramente o bordo do molde. Terminada esta fase, retira-se a alonga do molde para se efectuar o nivelamento da amostra removendo-se o excedente com uma espátula. Coloca-se de novo a alonga e dento dela, por cima do provete é colocado uma placa de perspex. Todo o aparelho é colocado dentro de um recipiente com água e monta-se o deflectómetro, apoiando a extremidade na ponta da placa de perspex. Anota-se o valor inicial, marcado no deflectómetro e de seguida enche-se o recipiente com água destilada até ao bordo superior da base do aparelho. Coloca-se o cronómetro em funcionamento e faz-se leituras de minuto a minuto até aos primeiros cinco minutos, depois de quinze em quinze minutos até completar uma hora, seguindo-se leituras de hora a hora. Após as vinte e quatro horas, realizam-se leituras de duas em duas horas, até que em duas leituras consecutivas se obtenha o mesmo valor, ou valores decrescentes.

O valor da expansibilidade é dado em percentagem e arredondado às unidades, sendo determinado, recorrendo-se à seguinte expressão:

$$EXP = \frac{l_1 - l_o}{h_0} \times 100$$

onde:

l_1 – Leitura final do deflectómetro

l_0 – Leitura inicial do deflectómetro

h_0 – Altura do molde, podendo variar de aparelho para aparelho

Com vista ao estabelecimento duma relação entre a expasibilidade e a capacidade de absorção/adsorção de água dos materiais ensaiados, foram ainda determinados os teores de humidade dos provetes após o ensaio de expansibilidade.

6.2.1.4. Limites de Consistência e Plasticidade

A variação do teor de água num material argiloso ou argila, pode conduzir a diferentes estados, pelo que este ensaio é particularmente importante com vista a aplicações cerâmicas. Assim, inicialmente um solo, ou rocha argilosa desagregada e finamente moída, com pequena percentagem de água adicionada, não será moldável. Porém, se se adicionar um pouco mais de água, passará do estado sólido ao estado friável, no qual o material se fragmenta em pequenas secções. Ao continuar a adicionar água o material passará a ser moldado sem variação do seu volume e sem fragmentação. Neste momento o solo atingiu o estado plástico, graças à água que forma à volta das partículas de argila uma finíssima película lubrificante, facilitando o deslizamento entre elas. O estado líquido é atingido quando se junta uma percentagem tal de água que o material toma o comportamento próprio dos líquidos, devido ao facto da água em excesso diminuir a força de atracção capilar entre a água ligada (absorvida) e a água livre.

A Figura 41 representa os diferentes limites de consistência, bem como os diferentes tipos de comportamento dos solos, explicitando-se a relação entre eles.

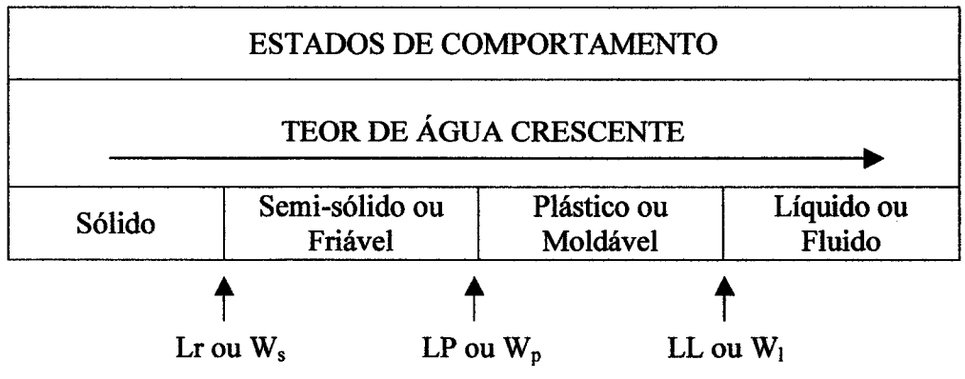


Fig. 41 – Representação esquemática do significado físico dos limites de consistência
LR ou W_s – limite de retracção;
LP ou W_p – limite de plasticidade;
LL ou W_l – limite de liquidez.
Fonte: Faria, 2005

São estes limites entre os diferentes estados referidos que foram calculados para se saber qual o comportamento das amostras relativamente a pequenas variações do teor de água.

A plasticidade, é uma das propriedades mais importantes das argilas, como matérias-primas cerâmicas, visto estar relacionada com a sua trabalhabilidade, ou o seu comportamento plástico, quando lhe é adicionada água em quantidade adequada, reflectindo a capacidade que um material argiloso possui em se deformar por acção de uma força, sem entrar em ruptura, mantendo assim, a forma quando essa força deixa de se fazer sentir ou se for reduzida abaixo dum certo valor correspondente à chamada tensão de cedência ou *"yield value"* (Gomes, 2002).

Ainda segundo Gomes (2002), a importância da plasticidade não se limita à conformação do corpo cerâmico. De facto, por exemplo, argilas muito gordas ou com um índice de plasticidade muito alto, podem produzir defeitos nas peças cerâmicas, quer na fase de secagem quer após cozedura, estando esses defeitos, em muitos casos relacionados com retracções excessivas e fendilhamento dos corpos cerâmicos. Nestes casos, os defeitos são evitados com o contributo de uma matéria-prima não plástica ou inerte, como a areia, diminuindo assim a plasticidade da argila, evitando ainda o desenvolvimento de tensões durante a extrusão, e contribuindo para o aumento de poros o que facilita a circulação de água para o exterior durante a fase de secagem.

Sem dúvida nenhuma que o binómio água/mineral argiloso é determinante para a plasticidade da argila, no entanto, independentemente do conteúdo em humidade, a composição mineralógica é marcante, bem como a distribuição dimensional do grão, a morfologia das partículas, o valor da carga eléctrica dos cristais dos minerais argilosos, a natureza dos catiões de troca e o conteúdo em matéria orgânica. Este conjunto de variáveis é responsável pela grande diversidade de argilas, e pela variabilidade que por vezes ocorre no mesmo depósito de argila, exigindo um apertado controlo nas unidades extractivas desta matéria-prima, fornecedoras da indústria cerâmica.

De forma a ilustrar o que foi dito, referem-se no Quadro XXI, algumas argilas nacionais, os seus limites de consistência e o seu índice de plasticidade.

Quadro XXI – Limites de Atterberg de argilas de alguns centros produtores de argilas utilizadas na indústria cerâmica

Região	LL	LP	IP
Alvarães	67	37	29
Aveiro	49	35	14
Ílhavo	60	36	25
Pombal	51	22	15
Barracão (Leiria)	35	24	12
Alcobaça-Rio Maior	28	11	5
Santarém	68	44	24
Lisboa	49	28	21
Sesimbra	58	33	26
Albufeira	40	24	16
Loulé	54	31	23

Importa realçar a dependência da plasticidade em relação à composição mineralógica e à dimensão dos seus grãos, pelo que o Quadro XXII mostra uma classificação com base no índice de plasticidade.

Quadro XXII – Classificação dos materiais geológicos baseada no índice de plasticidade

IP	CLASSIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
0 % - 1 %	não plástico	Silte
1 % - 5 %	ligeiramente plástico	silte com traços de argila
5 % - 10 %	de baixa plasticidade	silte com pouca argila
10 % - 20 %	de plasticidade média	argila e silte
20 % – 35 %	de alta plasticidade	argila siltosa
> 35 %	muito plástico	argila

Fonte: Faria, 2005

Para a determinação da plasticidade de uma argila, existem vários métodos, directos e indirectos. Os métodos directos, são aqueles que permitem obter resultados mais fiáveis, sendo caracterizados pelo modo como a força é exercida (compressão, extrusão, tracção, flexão ou torção), avaliando a deformação causada pela acção dessa força, em conjugação com um determinado teor de humidade.

Os métodos indirectos são aqueles que avaliam a plasticidade propriamente dita, sem entrar em linha de conta com as propriedades relacionadas com a mesma, relacionando-se o teor de água com os diferentes comportamentos de uma argila. Os métodos indirectos mais comuns, são aqueles que foram desenvolvidos por Atterberg e

Pfefferkorn, tendo-se optado neste trabalho pelo primeiro para a determinação dos limites de consistência.

O índice de plasticidade de Atterberg (IP), é a diferença entre o limite de liquidez (LL) e o limite de plasticidade (LP), sendo que o LP corresponde à fronteira entre o estado semi-sólido e o estado plástico e o LL corresponde ao ponto de transição entre o estado plástico e o estado fluido. Estes parâmetros foram determinados com o auxílio da Concha de Casagrande.

Casagrande (1932), baseando-se nos índices de Atterberg, LL e IP, construiu um diagrama, onde são fixados os campos correspondentes a diferentes propriedades plásticas das argilas (Figura 42).

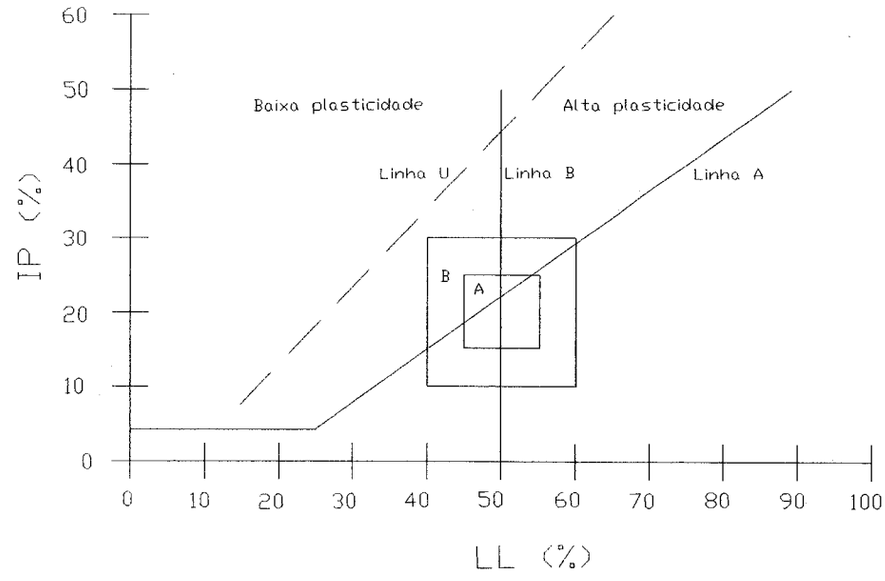


Fig. 42 - Diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini

O diagrama de Casagrande permite as seguintes observações:

- "Linha U", a 45 °, onde o LL coincide ou supera o LP, representando a fronteira acima da qual os materiais argilosos não revelam plasticidade;

- "Linha A", representada pela equação IP = 0,73 (LL-20) e que separa as argilas sem colóides orgânicos (acima da recta) das argilas com colóides orgânicos;

- "Linha B" que corresponde ao LL = 50 %, separa as argilas de baixa plasticidade (LL < 50 %), das argilas de alta plasticidade (LL > 50 %).

- Domínios de Gippini (1969):

  - Campo A – argilas que apresentam características óptimas para a extrusão;

  - Campo B – argilas com características adequadas para a extrusão.

Os domínios de Gippini, são particularmente importantes para a indústria da cerâmica estrutural, visto fornecerem informação acerca da apetência que uma determinada matéria-prima possui para conformação por via plástica.

O ensaio de determinação dos limites de consistência, foi realizado conforme o preconizado na Norma Portuguesa, NP-143 de 1969 e executado sob o material passado no peneiro ASTM nº 40, isto é, nas fracções de grão inferior a 425 μm.

Segundo a mesma norma, entende-se por limite de liquidez de uma amostra, o teor de água correspondente a 25 pancadas, obtido por interpolação numa curva que relaciona o teor de água de cada um de 4 provetes da amostra, com o número de pancadas para o qual os bordos inferiores de um sulco aberto num provete se unem numa extensão de 1 cm, quando o ensaio é feito na Concha de Casagrande, representando-se o resultado pelo símbolo LL.

O limite de plasticidade, será a média dos teores de água de 4 provetes da amostra a ensaiar, cada um dos quais é o maior teor de água com que rompe cada provete ao pretender-se transformá-lo num filamento cilíndrico com cerca de 3 mm de diâmetro, por rolagem entre a palma da mão e uma placa de vidro, representando-se o resultado pelo símbolo LP.

O índice de plasticidade é determinado pela diferença entre aqueles dois limites (LL-LP) e representa-se por IP.

Para efeitos de comparação de resultados, determinou-se ainda o LL pelo método do cone penetrométrico. Este método consiste em fazer cair de uma altura standard um cone com altura de 34 mm e ângulo de 30 ° e, com uma massa de 80 ± 0,1g, sobre um provete de argila introduzido e devidamente compactado num copo calibrado, com o auxílio de uma espátula, eliminando-se assim os possíveis espaços vazios.

O ensaio foi realizado num equipamento da ELE, de acordo com a Norma BS1377.

Regista-se o valor inicial, antes de fazer descer o cone e regista-se o valor final após a penetração no provete. Realizam-se tantos ensaios, quantos os necessários até que o valor obtido pela diferença das leituras inicial e final, entre dois ensaios, não difira mais do que 0,5 mm. Estas leituras são efectuadas sobre o provete com diferentes teores de água. O limite de liquidez é determinado para o teor de água correspondente a uma penetração de 20 mm após 5 segundos. Para isso, projectam-se os valores obtidos num gráfico com valores de penetração *versus* teores de humidade correspondentes, traça-se a recta que relaciona estes resultados e determina-se qual o valor do teor de humidade que corresponde a 20 mm de penetração.

Segundo Head (1992), os resultados obtidos pela utilização do cone B.S. mostraram ser mais consistentes, e menos susceptíveis a erros de execução e de operador, do que os obtidos pela execução do método de Casagrande (Sherwood e Ryley, 1968). Para valores de limite de liquidez superiores a 100 % existe pouca diferença entre os valores obtidos por cada um dos métodos. Para valores inferiores a 100 %, o método do cone tende a dar valores ligeiramente mais baixos (Littleton e Farmilo, 1977).

6.2.1.5. Determinação da Matéria Orgânica

A maioria das argilas possui matéria orgânica que, nalguns casos, pode atingir valores da ordem de 80 %, conferindo diferentes tonalidades, que vão desde o cinzento até ao negro. Na realidade, num afloramento, a presença de matéria orgânica pode variar, sendo normalmente as camadas mais superficiais, aquelas que apresentam teores mais elevados.

A matéria orgânica é um material amorfo, bastante poroso, com baixa densidade rondando 1,1, fortemente higroscópico, alta reactividade química, apresentando capacidade de troca catiónica (CTC) entre 60 e 300 $cmol_c/Kg$ e superfície específica entre 500 e $800m^2/g$. Possui ainda grande capacidade para a formação de agregados e de retenção de água, susceptível de variações significativas de volume e com baixa coesão e adesividade das suas partículas.

A matéria orgânica associada à matéria mineral pode apresentar uma componente viva, uma componente não viva e matéria orgânica carbonizada, tal como consta na Figura seguinte:

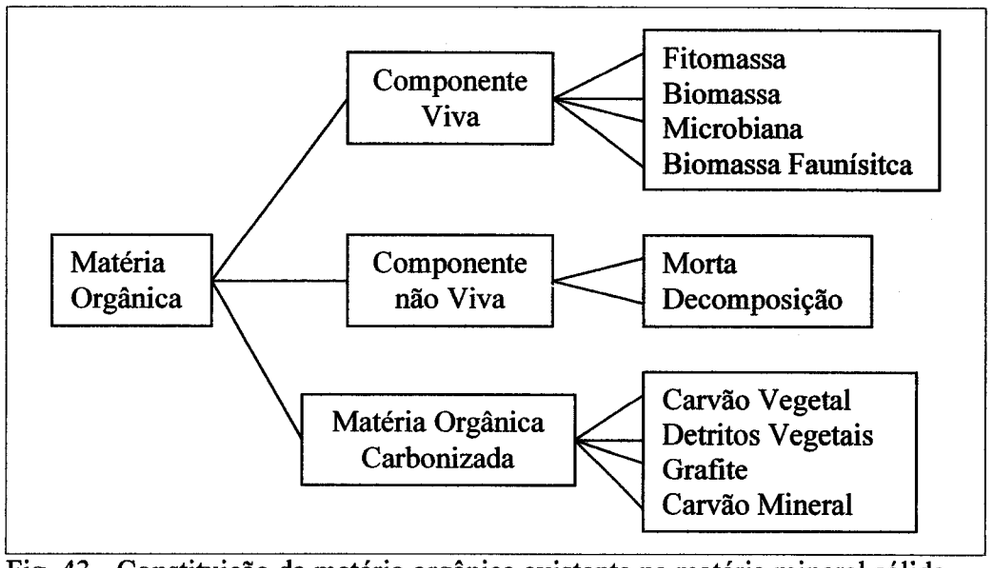


Fig. 43 - Constituição da matéria orgânica existente na matéria mineral sólida

A componente não viva, pode ainda ser dividida em matéria orgânica partículada, constituída por fragmentos e detritos orgânicos de diversa origem, e matéria orgânica dissolvida, constituída por compostos solúveis em água, dependendo no entanto do grau de associação das suas moléculas, mas encontrando-se num estado coloidal, onde as partículas se apresentam com d.e.e. < 1 μm.

O húmus define-se como a matéria orgânica retida após extracção das matérias orgânicas particulada e dissolvida, representando a parte activa da matéria orgânica numa fase de transformação bastante avançada (Ferraz, 2004).

As substâncias húmicas são susceptíveis de serem divididas em ácidos húmicos ($C_{10}H_{12}O_5N$), ácidos fúlvicos ($C_{12}H_{12}O_9N$) e humina (Baldock & Nelson, 2000; Ferraz, 2004).

Em condições naturais, as substâncias húmicas, podem-se combinar com as partículas argilosas, formando complexos argilo-húmicos, caracterizados por um núcleo constituído por mineral argiloso recoberto pela matéria húmica. As ligações entre a matéria mineral e a matéria orgânica, húmica, podem ser efectuadas dos seguintes modos:

- ligações estabelecidas entre a carga negativa dos colóides húmicos e os locais de carga positiva dos minerais argiloso;

- ligações efectuadas entre a carga negativa dos colóides minerias e a carga positiva dos colóides húmicos;

- ligações entre a carga positiva de óxidos de alumínio e ferro e a carga negativa de colóides húmicos e argilosos;

- ligações entre cargas negativas de colóides húmicos e de minerais argilosos, garantida pela intervenção dos catiões Al^{3+}, Fe^{3+} e Ca^{2+}.

Propriedades típicas das argilas, como a CTC, expansibilidade e propriedades tixotrópicas, são fortemente influenciadas pela presença de ácidos húmicos, devido à sua apetência para formar sistemas coloidais, pela sua CTC e capacidade hidrofílica, graças à presença de grupos polares COOH, CO e COH, e pelo seu poder tamponizante, visto serem ácidos fracos, levando a que sejam bastante expansíveis e susceptíveis de dispersão e floculação, contribuindo ainda para o aumento da humidade higroscópica das argilas. Por outro lado, a presença da matéria orgânica cria durante o processo de cozedura um ambiente redutor local que interfere na transição do Fe^{3+} em Fe^{2+}, favorecendo uma sinterização mais rápida da argila.

A matéria orgânica quando presente em excesso, produz um incremento na porosidade do material e aumento da rotura dos corpos cerâmicos após secagem. Um dos defeitos mais correntes nos corpos cerâmicos provocados pela presença de matéria orgânica, é o "coração negro", que se manifesta por um núcleo de coloração escura, que surge no interior das peças, normalmente, associado também, a uma combustão insuficiente, levando muitas das vezes ao inchamento da peça cerâmica, devido ao aprisionamento de voláteis dentro dela.

O método adoptado para a determinação da quantidade de matéria orgânica foi o do tratamento químico por oxidação da matéria orgânica (CH_2O) com peróxido de hidrogénio (H_2O_2), não sendo no entanto possível através desta técnica, a discriminação dos vários componentes orgânicos. A oxidação da matéria orgânica é descrita pela expressão seguinte:

$$CH_2O + H_2O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O + 2H^+$$

O método do peróxido de hidrogénio apresenta no entanto algumas desvantagens que se descrevem a seguir:

- dissolução de alguns óxidos de manganês;

- as amostras ricas em cálcio potenciam a formação de oxalato de cálcio como subprodutos da reacção;

- os óxidos de ferro que são dissolvidos durante a oxidação, podem reprecipitar e aglutinar as partículas;

- o elevado potencial redox e as condições muito ácidas podem, artificialmente degradar alguns silicatos, oxidar Fe^{2+} estrutural e baixar a carga eléctrica da unidade estrutural dos filossilicatos argilosos (Douglas & Feissinger, 1971; Ferraz, 2004)

As amostras foram sujeitas a um corte no peneiro nº 10 (2,00 mm), e após quarteamento, retirou-se cerca de 1 g com o qual se preparou o provete para análise, tendo sido inicialmente submetido a secagem em estufa a temperatura de 105 ºC, até peso constante. Posteriormente pesou-se em balança com sensibilidade até à terceira casa decimal, constituindo-se assim o provete que foi sujeito a ataque do peróxido de hidrogénio. A amostra juntamente com o H_2O_2 a 35 %, foi colocada num copo, tendo a mistura sido aquecida com agitação simultânea. O ensaio decorreu enquanto a mistura revelasse efervescência. Terminado este efeito, a amostra era de novo seca em estufa a 105ºC, até peso constante, determinando-se a percentagem em matéria orgânica pela diferença de pesos, referente à amostra inicial.

6.2.1.6. Azul de Metileno

Como os minerais não argilosos não participam no fenómeno de adsorção, o ensaio de azul de metileno (AM), permite avaliar de forma expedita, a capacidade de adsorção iónica e a superfície específicada (SE) de uma argila, solo ou de outro material argiloso, através da adsorção de moléculas orgânicas coradas de AM de fórmula química $C_{16}H_{18}N_3CIS.2H_2O$ (Figura 44). Estas moléculas de AM são polares e lamelares, possuem área estimada em de 107 $Å^2$ e massa molecular estimada em 319,86 g/mole, são adsorvidas por processo de troca catiónica na superfície dos minerais argilosos, caracterizadas por carga eléctrica globalmente negativa.

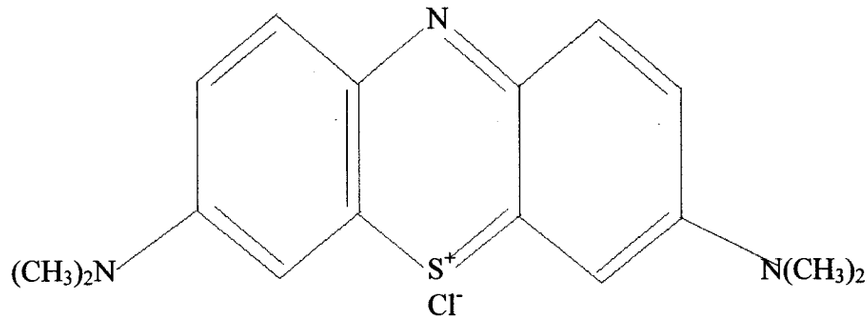


Fig. 44 - Representação da molécula de Azul de Metileno
Adaptado: Coroado, 2000

Assim, quando se dá a adsorção, as moléculas de AM, acabam por cobrir toda a superfície do mineral argiloso, formando uma camada monomolecular. Esta característica juntamente com a área conhecida das moléculas de AM, permitem determinar aproximadamente a SE.

A superfície específica, representa o somatório da área externa com a área interna (caso exista), das partículas dos minerais argilosos, por unidade de massa, expressando-se em m^2/g. É uma propriedade importante das argilas, que permite determinar o contributo da fracção argilosa de um solo, ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas, bem como o grau de dispersão / agregação das partículas e ainda fornece informação acerca do grau de ordem-desordem estrutural do mineral argiloso predominante na argila, não reflectindo no entanto, o modelo de dispersão dimensional do grão. O valor da SE depende fortemente da cristalinidade dos minerais argilosos, pelo que será tanto menor quanto maior for a sua cristalinidade.

A partir do valor global da SE e, sabendo-se os valores de referência dos minerais argilosos, é ainda possível fazer-se uma aproximação à composição mineralógica de determinada argila ou material argiloso (solo, por exemplo).

No Quadro XXIII constam os valores de SE típicos das diferentes espécies de minerais argilosos.

Quadro XXIII - Valores de SE correspondentes às espécies de minerais argilosos mais comuns nas argilas

Minerais Argilosos	Superfície Específica (m^2/g)
Caulinite de alta cristalinidade	≤ 15
Caulinite de baixa cristalinidade	≤ 50
Haloisite - 10Å	≤ 60
Ilite	50 – 100
Montmorilonite	150 – 800
Clorite	40 – 80
Vermiculite	50 – 100
Palygorsquite	149 – 190
Sepiolite	230 – 380

Fonte: Gomes 2002

No caso particular de minerais argilosos que possuam só superfícies externas, como é o caso da Caulinite, a adsorção de AM é feita segundo três estádios, tal como se observa na Figura 45.

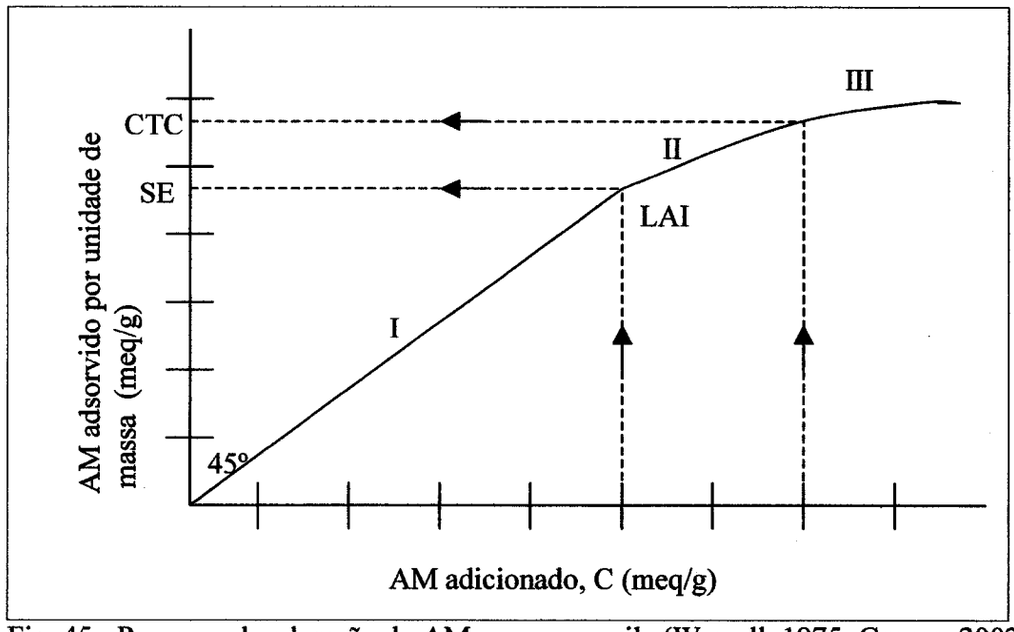


Fig. 45 - Processo de adsorção do AM por uma argila (Worrall, 1975; Gomes, 2002)

No primeiro estádio, que corresponde à fase I, processa-se a adsorção das moléculas de AM pelas partículas da argila até que as suas superfícies fiquem de forma irreversível, completamente cobertas por uma camada monomineralica de AM.

Após esta fase é atingido o ponto correspondente ao limite de adsorção irreversível (LAI), que corresponde ao valor de SE, indicado em ordenadas, no gráfico da Figura 45.

Depois de atingido este ponto, ao deixar-se sedimentar a suspensão de argila/solução de AM, verifica-se que o líquido sobrenadante fica incolor, significando que todo o corante foi adsorvido.

Nos dois estádios seguintes, adições posteriores de AM levam a que este corante ainda seja adsorvido nos poucos locais ainda disponíveis, nos quais se processa a troca catiónica, correspondendo ao valor de CTC, também indicado em ordenadas, ou ainda por adsorção física.

A área superficial aparente (ASA) pode ser determinada pela razão entre o volume (v) em ml de solução (0,01 M) de AM e a massa (c) em gramas de argila utilizada no ensaio, multiplicada por uma constante 6,45, tal como se mostra na expressão seguinte, significando a quantidade de AM necessária para que as partículas dos minerais argilosos fiquem completamente cobertas pela monocamada de moléculas de AM, se a sua área efectiva for 107 Å (Gomes, 1988).

$$ASA = \frac{v}{c} \times 6{,}45(m^2/g)$$

A constante 6,45 refere-se ao produto dos seguintes factores:

10^{-5} – factor de conversão de cm^3 da solução de 0,01 M de AM em cm^3 de moléculas de AM;

N – número de Avogadro ($6{,}023 \times 10^{23}$);

Ad – área da molécula de AM em $Å^2$, referente a 107 $Å^2$;

10^{-20} – factor de conversão $Å^2$ em m^2

Alguns aspectos devem ser tidos em conta, na análise dos resultados. O facto da matéria orgânica e os óxidos de ferro de grão fino e fracamente cristalinos possuírem também capacidade de adsorção das moléculas de AM, por possuírem carga eléctrica e, quando presentes na argila, poderão distorcer os valores referentes à SE. Outro aspecto tem

a ver com a possibilidade da camada de revestimento não ser monomolecular, ou ainda pelo facto da área efectiva da molécula de AM não ser exactamente 107 Å.

Estes últimos aspectos, são possivelmente os responsáveis pelo facto dos valores de SE obtidos através do método de AM, serem ligeiramente superiores aos obtidos pelo método BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938), que tem por base as isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto a 77 °K.

O ensaio adoptado nos nossos estudos para avaliação da SE foi o do AM, tendo-se seguido uma adaptação à Norma Francesa NF 94-068, AFNOR, Nov. 1993.

Assim, o ensaio consiste na medição por dosagem da quantidade de azul de metileno que pode ser adsorvido pela fracção argilosa de um solo ou material argiloso. A dosagem efectuou-se adicionando quantidades prédefenidas da solução corante à suspensão de argila, controlando-se de seguida a adsorção através de uma gota colocada em papel de filtro branco, com gramagem de 95 g/m^2, espessura 0,2 mm, velocidade de filtragem 75 s e retenção 8 μm. A colocação da gota no papel de filtro mostra uma zona central fortemente colorida de azul, rodeada por uma mancha mais clara. A adsorção máxima é atingida quando surge de forma persistente uma auréola azul clara, na periferia do núcleo colorido.

Foram obtidos dois provetes por amostra, com sensivelmente 30 g para as amostras argilosas e, 60 g para as amostras medianamente ou pouco argilosos, passados no peneiro 2,00 mm, pelo facto de ser esta a fracção usada na indústria da cerâmica estrutural e por isso todas as matérias-primas serem reduzidas a esta granulometria. Uma toma serviu para a determinação do teor de água e a outra foi colocada em copo de 3000 cm^3, juntamente com 500 cm^3 ± 10 cm^3 de água destilada, tendo sido agitada com o auxílio de agitador a 700 r.p.m. ± 100 r.p.m., durante 5 minutos, ou até ao desaparecimento visual de todo o conjunto de partículas de argila na suspensão.

De seguida procedeu-se à dosagem de azul-de-metileno, segundo o fluxograma constante na Figura 46.

Com o auxílio de uma bureta injectou-se 5 ml de solução de AM nas amostras mais argilosas e 10 ml nas amostras menos argilosas. Ao fim de 1 minuto procedeu-se ao teste da mancha, tendo sido retirada uma gota com uma vareta de vidro e colocada no papel de filtro, com as características atrás referidas. Foram-se adicionando iguais quantidades de AM até o teste dar positivo, ou seja, quando surgiu uma auréola azul clara contornando o núcleo fortemente colorido. A partir deste ponto realizaram-se ensaios de minuto a minuto,

até perfazer 5 minutos com o teste positivo, dando-se o ensaio por terminado. Durante esse período de tempo, se, em qualquer dos ensaios a auréola desaparecesse, dando por isso teste negativo, adicionava-se 2 ml ou 5 ml de AM, conforme a argilosidade da amostra e, ao fim de um minuto fazia-se de novo o teste da gota. Este procedimento repetia-se até obter-se testes positivos durante os 5 minutos, determinando-se o volume total (V), da solução de AM necessária para se atingir a adsorção total.

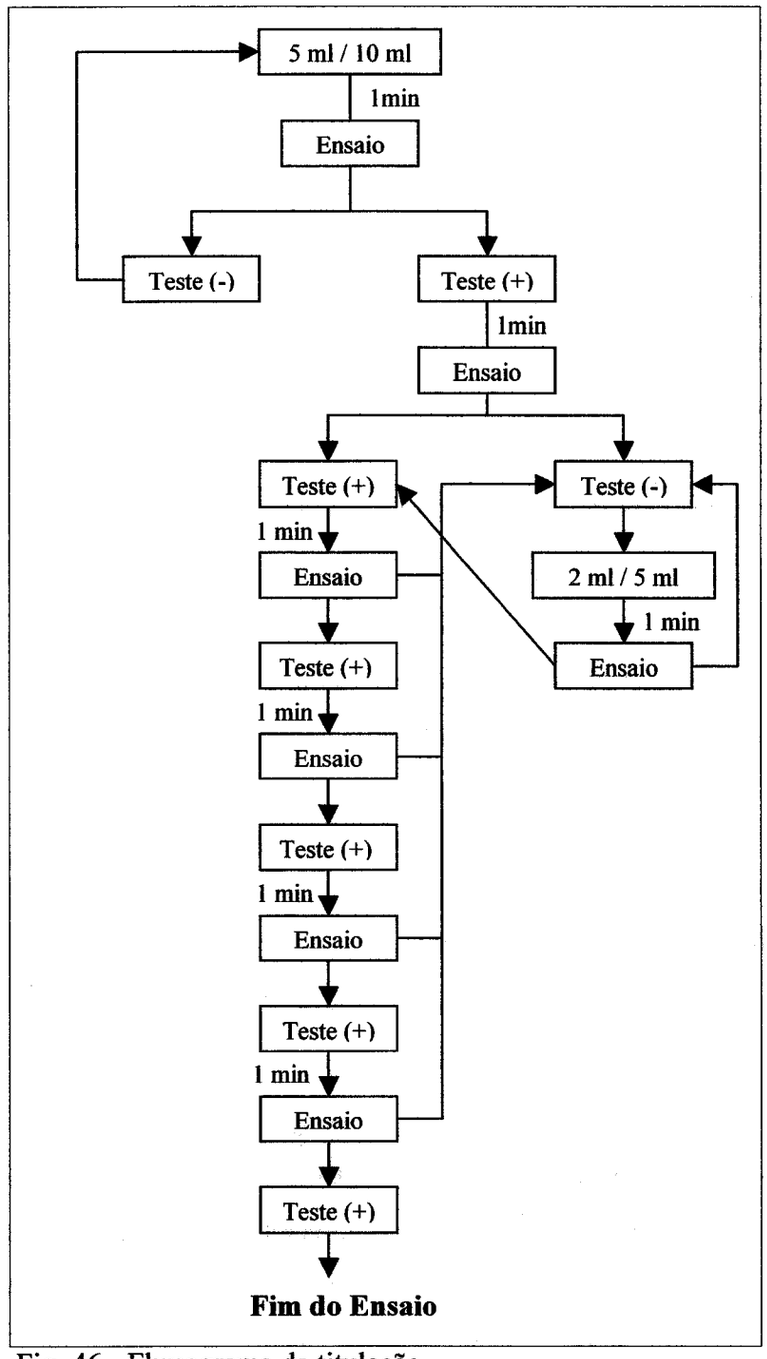


Fig. 46 - Fluxograma da titulação

A determinação do valor de azul de metileno envolveu os seguintes cálculos:

1 - Teor de água do provete ensaiado

$$w = \frac{m_2 - m_3}{m_3}$$

m_2 – massa húmida do provete (em gramas)

m_3 – massa seca do provete após secagem em estufa (em gramas)

2 – Massa seca da toma do ensaio

$$m_0 = \frac{m_1}{1 + w}$$

m_1 – massa húmida do provete que constitui a primeira toma do ensaio (em gramas)

3 - Massa de azul de metileno adicionada (em gramas)

$$A = V \times 0{,}01$$

V – volume da solução de azul de metileno utilizada (em centímetros cúbicos)

4 – Valor de adsorção de azul de metileno V_{AM}, expresso em gramas de azul de metileno por 100 g de solo seco, é dado pela seguinte expressão:

$$V_{AM} = \frac{A}{m_0} \times 100$$

O ensaio de AM representa assim, um ensaio fiável, bastante rápido e pouco dispendioso, óptimo por isso, para ser implementado 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).

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

6.2.1.7. Capacidade de Troca Catiónica

Para a determinação da CTC existem vários métodos, todos eles baseados na saturação da argila por um catião adequado, seguindo-se a sua determinação analítica. Para a determinação da capacidade de troca catiónica, normalmente, utiliza-se o ião amónio ou o ião bário, enquanto que para a determinação da capacidade de troca aniónica é vulgar a saturação da argila com um anião, como por exemplo, o fosfatião ou o cloretião.

O método escolhido para a determinação da CTC foi o descrito por Gomes (1988, 2002), onde se efectua a saturação da argila com acetato de amónio ($NH_4C_2H_3O_2$), seguida de destilação e titulação do ião amónio, libertado. É de referir que a determinação da CTC por este método, dá normalmente valores inferiores aos que normalmente a amostra ensaiada possui. Casos há, em que argilas ricas em Ilite ou em interestratificados Ilite/Esmectite podem fixar o ião amónio de forma irreversível, falseando o resultado final. Também minerais presentes nas argilas, tais como, Gesso, Calcite e Dolomite, que são ligeiramente solúveis na solução de acetato de amónio, podem levar a que catiões de Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes no filtrado possam não corresponder a catiões de troca.

Nestas situações, é aconselhável o ensaio utilizando o método $BaCl_2/MgSO_4$.

No ensaio com $NH_4C_2H_3O_2$, toma-se uma porção de solo, com cerca de 10 g e grão inferior a 63 μm, sendo colocada durante 24 h, numa solução saturada de acetato de amónio a 1 N e a pH = 7, para que se desenvolva a troca catiónica entre o catião amónio e os catiões fixos nos minerais argilosos. Findo o período de saturação, a amostra é lavada com álcool etílico, por filtragem através de um papel de filtro (com resíduo de calcinação máxima de 0,09 mg) previamente colocado num funil e este por sua vez introduzido num frasco de Buchner, fazendo-se a filtragem com o auxílio de uma bomba de vácuo, removendo-se assim, os catiões livres e o excesso de catião amónio (Figuras 47 e 48). Procede-se de seguida à destilação da argila num balão de vidro ligado a uma serpentina, onde por acção de óxido de magnésio (MgO) associado, resulta na libertação de toda a amónia (NH_3), que é transportada por arrastamento de vapor até a um Erlenmeyer, onde existe um indicador, verde de bromocresol e ácido bórico (Figura 49). Este ácido é muito fraco, pelo que o borato de amónio formado é hidrolisado, passando-se então a uma titulação com ácido clorídrico (HCl 0,1 N), até que a solução, por efeito do indicador,

mude de azul para verde (Figura 50). A quantidade, em ml, de HCl gasto na titulação é equivalente à CTC em meq/100g.

Segundo Gomes (1988, 2002), as reacções que têm lugar neste processo, podem exprimir-se da seguinte forma:

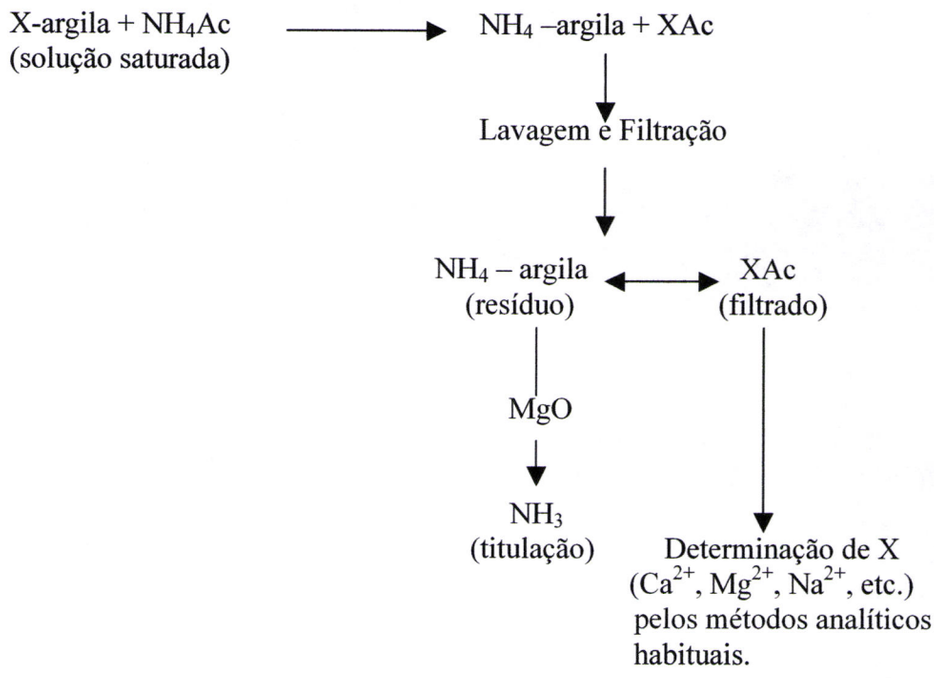


Fig. 47 - Equipamento utilizado durante a filtragem

Fig. 48 - Pormenor da filtragem de uma amostra durante o ensaio de CTC

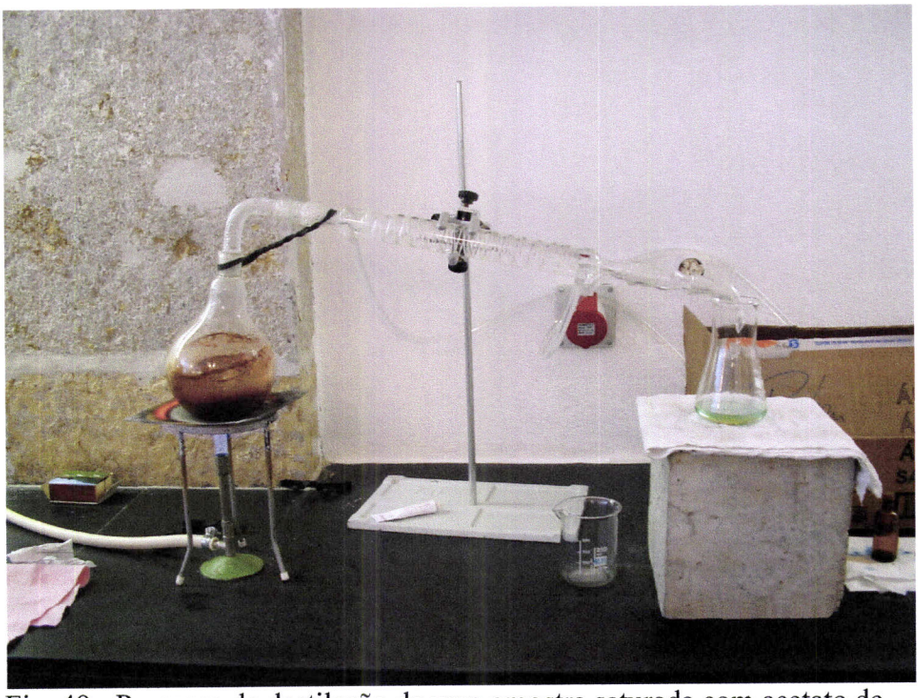
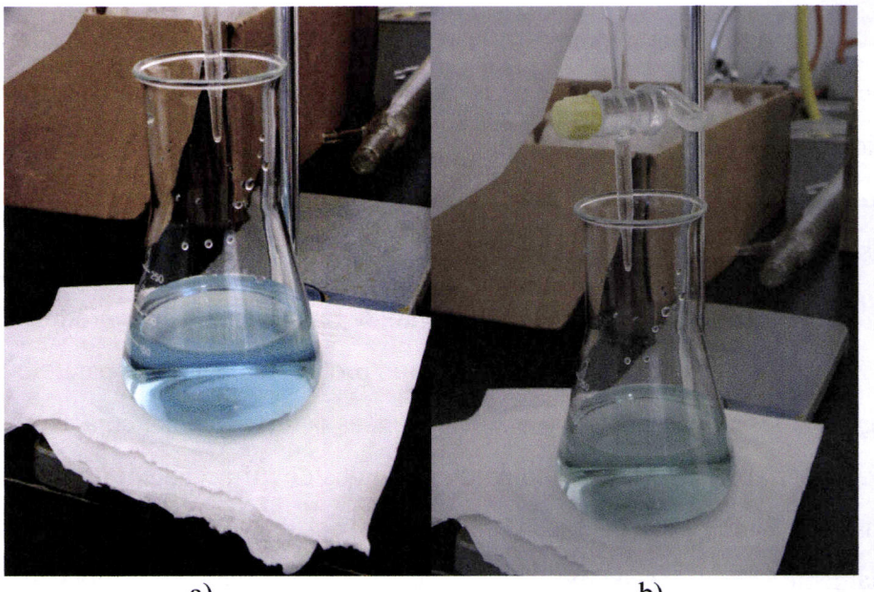


Fig. 49 - Processo de destilação de uma amostra saturada com acetato de amónio



a) b)

Fig. 50 - Coloração da solução antes (a) e depois (b) da titulação com ácido clorídrico

6.2.1.8. Composição Mineralógica – Identificação pelo Método da Difracção de Raios X (DRX)

Os raios X são radiações electromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano, no entanto existem diferenças consideráveis entre estes dois tipos de radiações. A quantidade de energia necessária para a produção de um quantum de raios X é muito maior do que aquela que é necessária para produzir um quantum de luz visível. Também os comprimentos de onda dos raios X são cerca de 1000 vezes inferiores aos comprimentos de onda da luz visível, daí que uma folha de alumínio, de espessura de 1 mm, seja transparente aos raios X e não o seja à radiação branca.

Os minerais argilosos, graças à sua estrutura cristalina regular, permitem a sua identificação, caracterização e quantificação pelo método da difracção de raios X, sendo a técnica de análise não destrutiva que fornece uma informação mais detalhada e com um rigor bastante aceitável. A única limitação que esta técnica possui, é resultado do facto de não ser aplicável a minerais não cristalinos ou de fraca cristalinidade. No entanto, o seu campo de acção abrange igualmente a identificação de minerais não argilosos, sendo por isso a técnica mais usual na caracterização mineralógica de argilas.

De acordo com Gomes (1986), cada mineral tem a sua estrutura própria e o diagrama DRX respectivo mostra o modelo de difracção da radiação X nos átomos posicionados nos seus planos estruturais. Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difracção específico a partir do qual ela pode ser identificada, mesmo quando faça parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais.

Um feixe de raios X de comprimento de onda conhecido é produzido num tubo de raios X e passa através de um colimador que produz um feixe subparalelo (Figura 52). A divergência desse feixe é controlada pelas fendas de divergência, cuja abertura depende do intervalo de trabalho seleccionado para os ângulos de difracção em que as análises irão ser efectuadas (Hardy & Tucker, 1988; Jeremias, 1997). O feixe divergente incide directamente sobre o espécime, que foi inicialmente submetido a moagem até ficar sob a forma de pó, passando no peneiro ASTM (nº 230), obtendo-se uma fracção com partículas de d.e.e. inferior a 63 μm. Neste trabalho também foi analisada a fracção com d.e.e. inferior a 2 μm, sendo abordada mais adiante a razão de ser de tal opção.

Os espécimes são montados num porta-amostras que, ao girar permite que as redes cristalinas dos minerais produzam um ângulo adequado para que os raios X sejam difractados obedecendo à Lei de Bragg.

A Figura 51, ilustra um esquema bidimensional que serve de suporte à equação de Bragg, fundamental na interpretação dos espectrogramas de fluorescência de raios X.

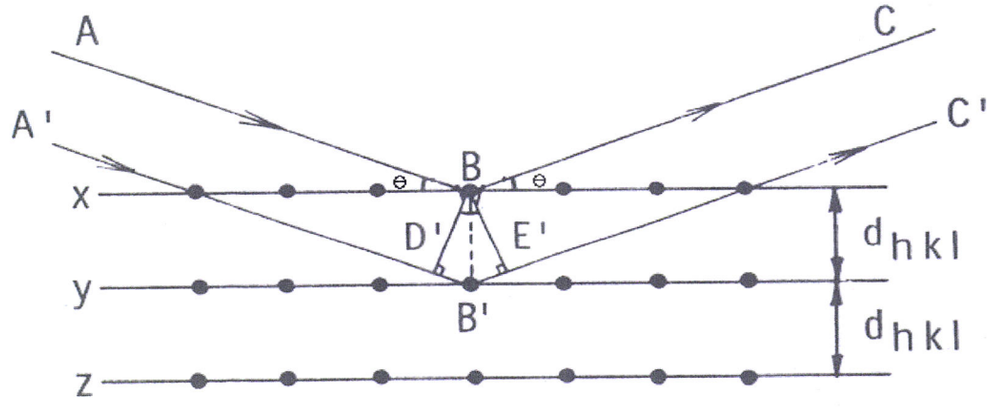


Fig. 51 - Ilustração geométrica da Lei de Bragg, sobre a difracção de raios X, por um cristal. x, y e z representam os planos atómicos de um cristal; A, B, C, A´, B´ e C´ representam os raios X incidentes e difractados; θ ângulo de difracção.
Fonte: Gillot, 1987

De acordo com a figura anterior, quando uma frente de onda, representada por A-A′, atinge os planos atómicos x e y, constata-se que a distância percorrida pelos raios reflectidos em y é incrementada em D′B′+B′E′, correspondendo a 2 d_{hkl} sen θ, tal como se mostra na expressão seguinte:

$$D'B' + B'E' = BB'\text{sen}\,\theta + BB'\text{sen}\,\theta$$

$$= d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta + d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta$$

$$= 2\,d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta$$

As condições de difracção segundo Bragg são expressas pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2\,d_{hkl}\,\text{sen}\,\theta$$

onde:

n – ordem dos feixes de raios X secundários;

λ – comprimento de onda dos raios X secundários (Å);

d_{hkl} – equidistância verificada entre os planos atómicos, paralelamente aos quais é seccionado um cristal analisador dos raios X secundários emitidos pelo espécime (Å);

θ – ângulo que os raios X fazem com a família de planos atómicos do cristal analisador caracterizada pelo espaçamento d_{hkl} (°).

Assim, para um determinado conjunto de valores de n, λ e d_{hkl} existe apenas um ângulo θ que permite que todos os raios reflectidos por um conjunto de planos atómicos estejam em fase, ou seja, a diferença entre os trajectos desses raios correspondem a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda (nλ). Para quaisquer outras posições angulares desses planos há interferência destrutiva e o fenómeno de difracção não ocorre (Jeremias, 1977).

O feixe de raios X difractado pela amostra, passa por um sistema óptico, constituído por fendas de recepção e de dispersão, sendo detectado por um contador que se

move a uma velocidade constante, num arco de círculo, cujo centro é o espécime.

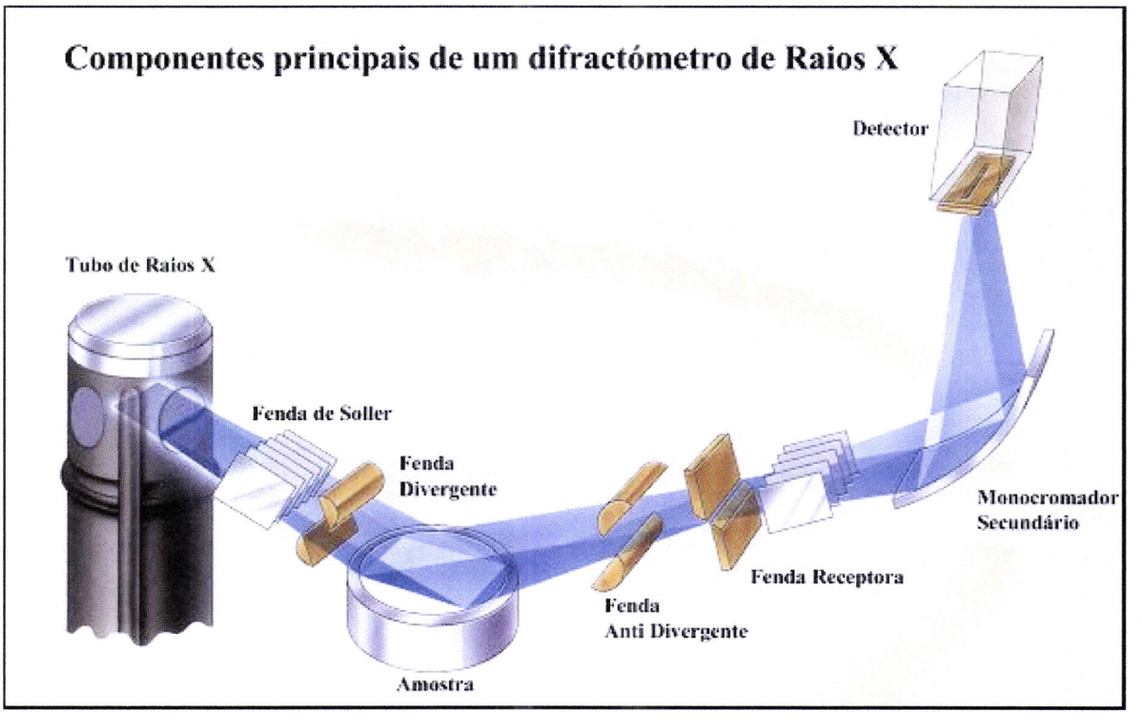


Fig. 52 - Esquema de funcionamento de um difractómetro de fonte linear
Fonte: Catálogo Phillips

Para que se mantenha a geometria do sistema de detecção de raios X em relação à amostra e a focalização do feixe refractado, o detector ou contador deverá estar munido de uma rotação, com velocidade angular dupla da do porta-amostra. Se este roda θ, então o detector deverá rodar 2θ, pelo que será o valor característico da recepção da radiação.

Os registos ou difractogramas traduzem assim, directamente, as intensidades dos máximos de difracção, vulgarmente denominados por "picos", correspondentes às radiações difractadas pelas estruturas cristalinas dos vários minerais, em função do ângulo de difracção 2θ.

O método analítico utilizado nos estudos realizados foi o método das poeiras cristalinas, sendo o modelo de difracção (técnica de difractometria de pós) registado sob a forma de gráfico ou de espectros de difracção.

A quantificação dos minerais não argilosos e dos Filossilicatos, é feita através de uma avaliação semi-quantitativa, uma vez que existem minerais diferentes que possuem ângulos de difracção idênticos (Pinho, 2003).

Ainda segundo o mesmo autor, as espécies minerais apresentam registos difractométricos, ou modelos de difracção específicos e distintos o que possibilita a criação de tabelas organizadas, quer em termos de valores angulares 2θ, quer em termos de espaçamento d_{hkl}, correspondentes aos máximos de difracção mais intensos. Estas tabelas ajudam a identificar os minerais presentes numa amostra e podem ser consultadas em trabalhos tais como os produzidos por Assunção e Garrido (1953) e Moore e Reynolds (1989)

Para a obtenção dos difractogramas, utilizou-se o equipamento existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, um difractómetro Phillips, constituído por um gerador PW 1130/90, um goniómetro PW 1050/70, um *"diffractometer control"* PW 1710 e um registador PM 8203A.

Foi utilizada a radiação Kα Cu (λ = 1,5405 Å), filtrada (filtro de Ni), com monocromatização não completa. As condições operacionais foram as seguintes: 30 mA, 50 kV, sensibilidade de 2×10^3, velocidade de rotação do goniómetro de 1° (2θ)/min e velocidade de deslocamento do papel de registo de 1 cm/min.

A aplicação do método foi diferenciada para as duas fracções analisadas (< 63μm e < 2 μm).

As amostras após terem sido submetidas a uma moagem, foram sujeitas à respectiva peneiração, obtendo-se a fracção composta pelas partículas de d.e.e. inferior a 63 μm. Esta fracção, denominada "amostra total", permite efectuar uma análise mineralógica global, podendo determinar-se alguns minerais argilosos e o conjunto dos minerais não argilosos, permitindo ainda efectuar-se uma determinação semi-quantitativa do grupo dos Filossilicatos (que inclui os minerais argilosos) e das espécies minerais não argilosas presentes na amostra.

Segundo Faria (2005), relativamente aos minerais argilosos, não é possível nesta fracção (partículas de d.e.e. < 63 μm), efectuar a sua avaliação semi-quantitativa, uma vez que a presença relativa destes minerais nesta fracção é normalmente pequena, sendo certo que muitas vezes nem mesmo é possível perceber a presença de todas as espécies de minerais argilosos.

Foi criada uma toma com cerca de 1 grama de amostra (fracção < 63 μm) que foi colocada num porta-amostra de alumínio, sem compressão exagerada, evitando-se assim a

orientação preferencial dos cristais pelo facto destes serem na sua maior parte partículas lamelares, o que poderiam causar um aumento da intensidade de certos máximos de difracção e a consequente redução de intensidade dos máximos de difracção correspondentes a outros minerais. Evitando-se a orientação preferencial dos minerais argilosos, não se privilegiam, por exemplo, as reflexões basais (001) dos Filossilicatos.

De acordo com Gomes (1986), a montagem deve ser executada preferencialmente de modo a que a superfície do pó exposta ao feixe de raios X não seja a que foi comprimida.

Uma vez montadas as amostras no respectivo porta-amostra este é então colocado no difractómetro de raios X para se proceder então ao varrimento da amostra com o feixe monocromático de raios X, tendo-se efectuado registos difractométricos entre 2º e 34º (2θ), valores esses referenciados no eixo dos xx, onde 2θ = 1cm = 1Å.

No Quadro XXIV, constam os registos difractométricos, relativamente aos principais picos dos minerais argilosos, não argilosos (detectados na fracção < 63 μm e Filossilicatos, presentes nas amostras analisadas (Gomes, 2002).

Quadro nº XXIV – Máximos de difracção característicos dos principais minerais não argilosos, argilosos e outros Filossilicatos existentes nas amostras analisadas (Gomes, 2002)

Minerais	**Picos**
Interestratificados	10 - **15 Å** (6,3º – 5,9º 2θ)
Montmor. / Esmectite	**15,4Å** (6,3º – 5,9º 2θ)
Clorite	**14,3 Å**(6,3º 2θ)
Ilite	**10,08Å (8,85º 2θ)**; 5,04Å (17,75º 2θ)
Caulinite Ordenada Caulinite Desordenada	**7,13 Å** (12,34º 2θ) **7,18Å** (12,34º 2θ)
Filossilicatos	**4,45 Å** (19,84º 2θ)
Quartzo	4,26 Å (20,85º 2θ); **3,34 Å (26,67º 2θ)**
Feldspato-K	**3,24Å (27,50º 2θ);** 6,45 Å; 4,21 Å; 3,83 Å; 3,37 Å
Feldspato-Na-Ca	**3,18Å (27,95º 2θ);** 6,38 Å; 4,03 Å; 3,66 Å; 3,21 Å
Calcite	**3,03Å (29,43º 2θ)**; 2,29Å (39,43º 2θ); 2,09Å (43,18º 2θ)
Dolomite	**2,89Å (30,99º 2θ);** 2,67 Å; 2,41 Å; 2,19 Å; 2,01 Å

Nota: No quadro, é indicado a negrito, a reflexão ou máximo de difracção mais representativo nas amostras estudadas.

Para a determinação das percentagens relativas às espécies argilosas, procedeu-se à DRX de agregados orientados (A.O.), sob a fracção < 2μm, na qual as partículas argilosas

se encontram concentradas e dispostas preferencialmente segundo o seu hábito lamelar, com os planos basais (001) dos seus cristais paralelos à superfície do porta-amostras. Este facto, evidencia a periodicidade característica das camadas estruturais dos cristais dos minerais argilosos, eliminando ainda a possibilidade de existência de reflexões do tipo (hkl) e (hko), podendo estas, estar presentes nos agregados não orientados.

Na Figura 53 constam quatro secções de difractogramas, respeitantes a uma mesma argila (Caulino), mas com preparações diferentes. Assim, os difractogramas dizem respeito a uma amostra total, a uma fracção < 38 μm e a uma fracção < 2 μm, da qual se realizou um agregado não orientado e outro orientado.

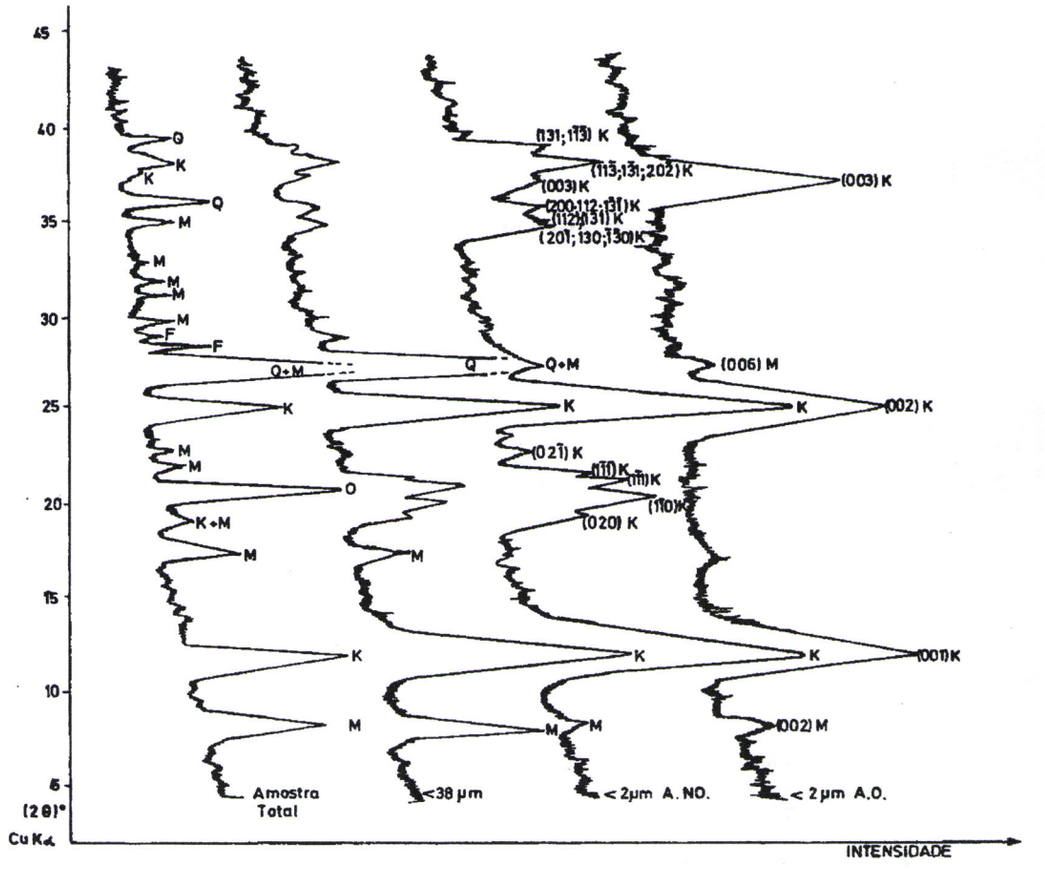


Fig. 53 – Secções dos perfis de DRX duma mesma amostra de caulino e correspondente a quatro montagens (amostra total, fracção < 38 μm e fracção < 2 μm não orientado e em agregado orientado), em que: K - Caulinite; M – Muscovite; Q – Quartzo; F – Feldspato (*in* Gomes, 1986)

Pela análise da Figura 53, constata-se que à medida que analisamos difractogramas de fracções granulométricas cada vez mais finas, obtém-se maiores definições nos "picos" dos minerais argilosos, desaparecendo os não argilosos nas fracções < 2 μm e, particularmente na montagem do agregado orientado. Outra ilação a tirar da figura, diz respeito aos "picos" dos minerais argilosos que se tornam mais intensos no sentido da fracção mais fina, facilmente perceptível no pico (001) da Caulinite (K).

Por fim, comparando os dois registos da fracção < 2 μm verifica-se que o registo do agregado orientado é mais simples, detectando-se neste apenas as reflexões (001), facilitando assim a interpretação do registo.

O procedimento para a obtenção de agregados orientados, foi uma adaptação ao preconizado por Gomes (1988), envolvendo os seguintes passos:

- colocar 1 g de amostra num copo de 100 ml e adicionar água destilada;

- submeter a suspensão à acção de ultra-sons, durante um minuto, para garantir a desagregação das partículas;

- deixar repousar durante 15 a 30 minutos;

- no verso de lâminas de vidro ou placa cerâmica previamente limpa e seca, com dimensões de 40 x 25 x 2 mm, marcar com lápis de cera a referência da amostra, especificando o tratamento químico ou térmico a que vai ser submetida;

- uma vez estabilizada a suspensão, pipetar 5 ml do sobrenadante e depositá-lo sobre as lâminas, tendo o cuidado de as cobrir completamente, sem transbordar, com vista a que depois de seca proporcione a formação de uma película com a espessura de 0,1 mm;

- deixar as lâminas em repouso até que se complete a secagem à temperatura ambiente.

Se após o repouso de 15 a 30 minutos, a suspensão flocular, aparecendo uma "franja" muito clara à superfície, dever-se-á adicionar entre 2 a 5 gotas de uma substância desfloculante, como por exemplo o hexametafosfato de sódio e levar de novo ao ultra-sons. No entanto, a adição de desfloculante deverá ser evitada, pelo facto desta poder alterar o modelo de difracção de algumas espécies de minerais argilosos.

Caso a suspensão continue a flocular deve-se remover com o auxílio de uma pipeta o sobrenadante e preencher com água destilada, submetendo a suspensão de novo ao ultra-sons. Esta operação deverá ser repetida até que não se verifique floculação.

Segundo Gomes (1988), uma grande altura de suspensão sobre a lâmina, como acontece quando o depósito é feito dentro de uma caixa de petri, pode facilitar uma segregação mineral durante o depósito, uma vez que os minerais argilosos não têm todos diâmetro médio de grão equivalente, assim como distribuição dimensional de grão equivalente. Pode acontecer, por exemplo, que numa amostra com Montmorilonite e Caulinite os cristais mais pequenos da Montmorilonite fiquem mais concentrados na película superficial do depósito que é aquela que vai ser exposta ao feixe de raios X, dando-se realce no difractograma a este mineral.

Os agregados orientados, podem ainda ser sujeitos a determinados tratamentos térmicos e químicos, com vista à identificação de algumas espécies minerais.

O facto de algumas espécies minerais serem susceptíveis de variação dos espaçamentos basais, como sucede com a Montmorilonite, possibilita a sua expansão pela introdução entre as camadas estruturais, de certos líquidos orgânicos, como o etileno-glicol (EG), ou a retracção e o colapso das estruturas quando submetidas a um aquecimento.

Neste estudo, realizaram-se difractogramas em lâminas revestidas com agregados orientados (A.O.) no estado natural, tratados com Mg, tratados com glicerol e depois queimados a 300 ºC e queimados a 500 ºC.

Para a preparação de A.O. saturados com Mg utilizou-se a suspensão que sobrou na pipeta, aquando da preparação das lâminas anteriores, tendo-se depositado num tubo de ensaio pequeno, no qual se juntou duas gotas de acetato de magnésio, com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, agitando-se de seguida. Posteriormente, removeu-se com uma pipeta de 5 ml, o conteúdo do tubo de ensaio que de seguida foi depositado na lâmina com a referência Amostra + Mg.

Este procedimento permite a obtenção de um difractograma com "picos" mais perfeitos para os minerais argilosos interestratificados, perfeição que resulta da ocupação das imperfeições estruturais existentes pelos catiões de Mg. Segundo Gomes (2002), a saturação com Mg faz com que os espaçamentos basais d(001) da Esmectite e da Vermiculite correspondam a cerca de 14 Å. Os espaçamentos basais d(001) da Ilite e da Clorite permanecem a 10 Å e 14 Å, respectivamente.

Os A.O. saturados com etileno-glicol, foram submetidos a aquecimento até 300 ºC e irradiados e, posteriormente, o mesmo A.O. foi aquecido até 500 ºC e irradiado.

Os resultados destes tratamentos permitem observar as seguintes transformações nos minerais argilosos, segundo Jeremias (1997):

- a Ilite presente numa amostra tratada com etileno-glicol, apresentará o seu "pico" característico e mais intenso a 10 Å (8,85° 2θ), e perfil assimétrico; com o aquecimento a 550 °C, poderá ocorrer um aumento da intensidade deste "pico", graças ao colapso para 10Å das estruturas dos minerais expansíveis;

- a Caulinite é reconhecida pelo seu "pico" mais intenso a 7,17 Å (12,34° 2θ), o qual desaparece após aquecimento a 550 °C;

- a Montmorilonite, é identificada pelo "pico" mais intenso a 14 Å (~6,3° 2θ), o qual expande para cerca de 17 Å (~ 5,2° 2θ) após tratamento com etileno-glicol e colapsa para 10 Å (8,85° 2θ) depois da amostra ser aquecida a 550 °C, facto que proporciona o aumento da intensidade do "pico" da Ilite (10 Å);

-também o tratamento com etileno-glicol possibilita a distinção entre a Montmorilonite e a Vermiculite, visto o espaçamento (001) desta última se manter nos 14Å iniciais, enquanto que o espaçamento (001) da Montmorilonite aumentaria para cerca de 17Å;

- a Clorite é identificada pela reflexão basal (001) a 14 Å (~6,3° 2θ), a qual não é afectada com o tratamento de etileno-glicol mas aumenta de intensidade após aquecimento a 550 °C;

- os interestratificados irregulares Ilite-Esmectite são identificados de acordo com Starkey *et al* (1984) com base nas seguintes características: no estado natural (amostra seca ao ar) o "pico" da Ilite a 10 Å evidencia assimetria do lado dos ângulos 2θ baixos que se estende até 14 Å; após tratamento com etileno-glicol o perfil assimétrico do "pico" a 10 Å desloca-se no sentido dos ângulos 2θ baixos formando um "pico" largo e irregular composto pela sobreposição de vários "picos" simples; após aquecimento este "pico" irregular colapsa para 10 Å aumentando a intensidade do "pico" da Ilite (10 Å).

Depois de obtido o difractograma passou-se à sua interpretação com base nos ficheiros ASTM, tendo-se recorrido também a tabelas publicadas por Assunção e Garrido (1953) e aos métodos preconizados por Gomes (2002).

Para se proceder à análise semi-quantitativa determinam-se as áreas dos máximos de difracção ou "picos" específicos de maior intensidade para cada mineral, após correcção

do fundo ou "background" dividindo-se o valor encontrado pelos respectivos poderes reflectores (Quadro XXV). Os quocientes obtidos foram depois recalculados em percentagens relativas para 100%.

Quadro nº XXV - Tabela de poderes reflectores usados na semi-quantificação dos difractogramas

	Mineral	Espaçamento Basal (Å)	Poder Reflector
Amostra Total (< 63µm)	Filossilicatos	4,45	0,2
	Quartzo	4,26	0,5
	Quartzo	3,34	2
	Feldspato-K	3,24	1
	Plagioclase	3,18	1
	Calcite	3,03	1
	Dolomite	2,88	1
Agregados Orientados (< 2µm)	Esmectite	17 (glicerol)	4
	Clorite	14 (500ºC)	0,75
	Clorite Expansiva	13,5 (500ºC)	2
	Clorite Natural	7,0	1,25
	Vermiculite	14	0,75
		7,0	1
	Ilite	10	0,5
	Caulinite	7	1

Os resultados da análise qualitativa dos difractogramas realizados para as diferentes amostras, bem como a análise semi-quantitativa, são apresentados no Capítulo 8, onde constam os resultados experimentais.

6.2.1.9. Composição Química – Fluorescência de Raios X

A análise química, só por si não permite uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas das matérias-primas mas, fornece informação fundamental de grande importância para a sua caracterização química qualitativa e quantitativa, podendo assim estabelecer-se uma relação com a componente mineral.

São vários os tipos de análise química que podem ser empregues para a determinação da composição química de uma determinada matéria-prima, no entanto, sai

fora do âmbito da presente dissertação a descrição de tais métodos, bem como a sua abordagem com detalhe.

O método por nós utilizado foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), aplicado sobre as fracções < 63 μm, tendo-se determinado a perda ao rubro (P. R.) e os teores dos seguintes elementos maiores, expressos sob a forma de óxidos: Fe_2O_3 total (Fe_2O_3 + FeO), MnO, TiO_2, CaO, K_2O, P_2O_5, SiO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O, SO_3.

A técnica de FRX permite analisar todos os elementos químicos com número atómico Z > 9, com concentrações que vão desde 100 % até poucos ppm (Gomes, 1988).

O princípio da análise química pela FRX, baseia-se no facto de que um feixe policromático de raios X primário, quando incide numa amostra, emite uma radiação X secundária de fluorescência, com intensidade e comprimento de onda caracterizadores dos elementos químicos nela presentes. Estas radiações, são dispersas por cristais adequados, com espaçamento basal conhecido, de modo a que os comprimentos de onda das radiações características dos elementos possam ser resolvidas ou discriminadas e, posteriormente, captadas por detectores dos tipos proporcional e cintilações medindo assim as intensidades das linhas espectrais (Figura 54). Por fim, as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra são determinadas, estabelecendo uma comparação entre as intensidades dos espectros obtidos, e padrões com concentrações conhecidas nos elementos em análise.

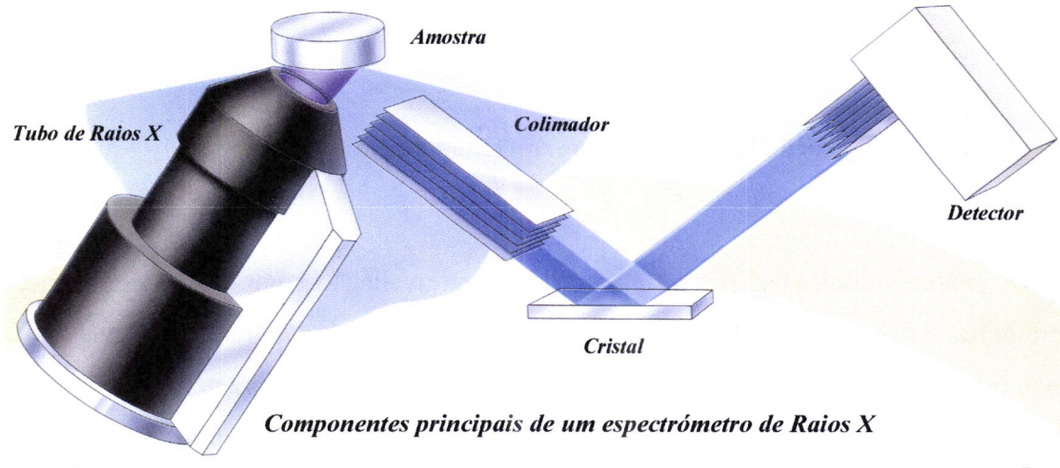


Fig. 54 - Esquema de funcionamento de um espectrómetro de Raios X
Fonte: Catálogo Philips

À semelhança do que acontece na DRX, a dispersão da radiação que ocorre na FRX deve obedecer à Lei de Bragg referida no item dedicado à difracção de raios X.

Na FRX o espécime a analisar tem um movimento de rotação sobre si mesmo com o qual é satisfeita a condição geométrica de difusão ou difracção dos raios X (Gomes, 1990).

Para a análise de um espécime por este método, é necessário que seja garantida uma grande homogeneização na distribuição das espécies químicas, sendo por isso necessária uma moagem bastante fina da amostra, obtendo-se uma granularidade em média inferior a 50 μm. A obtenção do provete pode ser feita de duas maneiras: ou prensando o pó resultante da moagem, obtendo-se assim, uma pastilha prensada, ou fundindo-se, obtendo-se um disco fundido. A pastilha prensada é particularmente destinada à determinação dos elementos pesados, caracterizados por emitirem raios X de menor comprimento de onda, e a pastilha ou disco fundido, é utilizada para a determinação da concentração dos elementos leves, cujos raios X emitidos possuem maiores comprimentos de onda.

Neste tipo de análise faz-se a comparação entre a informação retirada do espécime-problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta que:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K\left(\frac{C_{sp}}{C_{sr}}\right)$$

onde:

I_{sp} -intensidade da risca ou linha do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

I_{sr} - intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K - constante;

C_{sp} - concentração da espécie química no espécime-problema;

C_{sr} - concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

A composição química dos elementos maiores foi determinada nas amostras que foram submetidas aos ensaios tecnológicos e também nalgumas amostras que levantaram dúvidas sobre a sua classificação litológica, tendo sido preparadas sob a forma de discos fundidos.

A perda ao rubro (PR) incide sobre as águas intercaladas, de coordenação e zeolítica, à água dos grupos hidroxilos, aos hidróxidos como o $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$, a voláteis ligados à matéria orgânica, a sulfetos, sulfatos e carbonatos.

Para a realização da PR tomou-se uma amostra com 1,000 g, que foi queimada à temperatura de 1000 °C durante 1 h. O peso da amostra foi registado antes e depois de calcinada, obtendo-se a percentagem relativamente à diferença das massas.

Para a execução dos discos fundidos recorreu-se a um forno *Philips Automatic Bead Machine "Perl'X3"*, constituído por uma fornalha controlada por um microprocessador. As amostras são fundidas com um fundente adequado num cadinho e depois vertidas para um molde. O aquecimento é fornecido por um gerador de baixa frequência. Durante o ciclo de produção da pastilha, o cadinho e o molde estão encerrados num sistema fechado, operado pneumaticamente de modo a proteger o operador de acidentes (choque térmico e/ou eléctrico).

De seguida são descritos os passos necessários ao procedimento experimental para a execução de um disco fundido:

- secagem da amostra em estufa a 110 ± 1 °C, previamente moída em almofariz de porcelana e moinho de ágata;

- remoção da amostra da estufa passadas 12 h, deixando-se arrefecer num excicador;

- pesagem de 1,0000 g de amostra para um cadinho de platina (95 % Pt + 5 % Au), previamente tarado;

- adição de 9,000 g de fundente - Spectromelt A12® (tetraborato de lítio + metaborato de lítio - 63:34);

- adição de 0,0250 g a 0,0300 g de iodeto de sódio para evitar a fracturação do disco durante o arrefecimento;

- adição de 0,3000 g de brometo de lítio para que o disco se solte facilmente do molde;

- realização de forma eficaz da mistura, com o auxílio de uma espátula, do fundente e da amostra, seguida da colocação do cadinho no "Perl'X3", equipamento utilizado na execução do disco fundido ;

- o disco será executado segundo o programa mais adequado, programa este introduzido pelo operador através da caixa de controlo do "Perl'X3";

- colocação do disco no porta-amostras do aparelho de FRX de modo que a face a ser analisada não seja a que contém a identificação da amostra.

Na realização das análises por FRX foi utilizado um equipamento Philips, constituído por espectrómetro PW 1410/20, gerador PW 1732/10, "channel control" PW 1390 e registador PM 8203. A radiação utilizada foi Kα Cr e as condições operacionais foram as seguintes: 25 mA, 45 kV, vácuo, contador de fluxo, colimadores: fino e largo, cristais analisadores: TlAP e LiF220 e tempos de contagens variando entre os 10 e 100s.

Segundo Faria (2005), o processo produtivo dos discos fundidos no forno "Perl'X3" é controlado por um microprocessador que executa o programa previamente introduzido pelo operador. O operador pode introduzir até 39 programas diferentes na memória do microprocessador. A programação dos ciclos de produção e a operação do *"Perl'X3"* pode ser efectuada através de uma caixa de controlo, fornecida com o equipamento, ou através de um terminal de computador externo conectado com o equipamento.

Um programa pode abranger até 4 processos diferentes; cada um dos quais consiste num determinado número de ciclos de instruções. Cada um desses ciclos é apresentado por turnos e pode ser activado ou desactivado pelo operador utilizando "YES" ou "NO" na caixa de controlo.

O ciclo produtivo engloba vários processos e cada um destes processos tem um conjunto de instruções, sendo que a operação de cada instrução, pode ser controlada por diversos parâmetros: tempo, temperatura, velocidade e ângulo ou inclinação de agitação.

Estes parâmetros são introduzidos pelo operador através de uma caixa de controle. Activando todos os ciclos de instruções os parâmetros são apresentados por sequências podendo ser aceites ou modificados.

O método descrito, designa-se pelo método do padrão interno, cujas curvas de calibração, se obtêm criando um gráfico onde, em abcissas figura a razão intensidade do elemento na amostra problema / intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

Para a definição das curvas de calibração foram utilizados os seguintes padrões geoquímicos internacionais: GH (Granito), MA-N (Granito), DR-N (Diorito), AN-G (Anortosito) e GS-N (Granodiorito). Todos estes padrões são referenciados pela ANRT/CRPG.

O método da fluorescência de raios X, permite obter uma análise aproximada, ou uma semi-quantificação, dos principais minerais que ocorrem nas amostras, particularmente quando estas se apresentam com uma composição mineral pouco complexa (Gomes, 1988). Para a sua realização, partiu-se do princípio que todas as espécies minerais presentes são teoricamente puras, correspondendo por isso uma fórmula química ideal, não se tendo em conta os desvios estequiométricos que na realidade existem. Por outro lado, com o auxílio da difracção de raios X, foi possível determinar a composição mineralógica de cada amostra. No Quadro XXVI mostram-se as fórmulas químicas ideais e os respectivos pesos moleculares de algumas espécies minerais.

Quadro XXVI - Fórmulas químicas racionaise pesos moleculares de espécies minerais mais frequentes em argilas

Espécie Mineral	**Fórmula Química**	**Peso Molecular**
Caulinite	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	258,17
Mica-Na	$Na_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$	764,43
Mica-K	$K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$	796,65
Quartzo	SiO_2	60,09
Feldspato-K	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	556,70
Feldspato-Na	$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	524,48
Feldspato-Ca	$2CaO.2Al_2O_3.4SiO_2$	556,28

Fonte: Gomes, 1988

6.2.2. Ensaios Tecnológicos

Nesta secção apresenta-se a sequência e a descrição dos ensaios tecnológicos realizados no laboratório do CENCAL, Centro de Formação Profissional para a Indústria Cerâmica, nas Caldas da Rainha, visando prever o comportamento, quer em seco, quer em cozido a várias temperaturas, dos materiais individualmente e depois misturados entre si, formando pastas cerâmicas.

Os ensaios obedeceram a uma sequência, caracterizadora das etapas constantes da produção de peças cerâmicas de construção que, podem ser resumidas, segundo o esquema seguinte:

Matérias-primas → Pastas → Conformação → Secagem → Cozedura

De facto, graças à grande variabilidade tipológica das argilas nos afloramentos é necessário um controlo apertado das matérias-primas, visto poderem afectar de forma significativa todo o processo fabril e os produtos acabados. Segundo Abajo (2000), os custos de preparação e moldagem de uma matéria-prima numa fábrica de cerâmica estrutural, envolvem 3 a 4% dos custos totais de elaboração do produto, pelo que, se estas operações não se desenvolverem de forma correcta, poderão incrementar em muito os custos das fases mais dispendiosas do ciclo produtivo, que são a secagem e a cozedura.

Os ensaios tecnológicos incidiram inicialmente sobre 12 amostras seleccionadas (Quadro XXVII), tendo sido posteriormente formuladas algumas pastas com essas matérias-primas e, igualmente ensaiadas. Os critérios que estiveram na base da selecção dos locais de amostragem e das amostras, tiveram em conta os seguintes factores: reservas existentes, as acessibilidades às formações geológicas e, as potencialidades para uso como matérias-primas. A formulação das pastas foi condicionada pelos resultados obtidos dos ensaios às matérias-primas, bem como às características de trabalhabilidade de cada uma delas, com vista à melhor conformação dos provetes.

Quadro XXVII - Amostras e pastas submetidas aos ensaios tecnológicos

Amostras	**Pastas**
A1A0 – Marga Dolomítica	1 - A117 (80 %) + A118 (20 %)
A5 –Marga Esmectítica	2 – A5 (50 %) + A112 (50 %)
A10 – Arenito	3 – A112 (50 %) + A10 (10%) + A5 (40 %)
A16 – Dolomia	4 – A112 (50 %) + A1A0 (25 %) + A5 (25 %)
A49 – Grés	5 – A117 (60 %) + A1A0 (20 %) + A5 (20 %)
A56 – Marga Calcítica	6 – A117 (60 %) + A1A0 (35 %) + A5 (5 %)
A112 – Argila (Jurássico)	7 – A120 (10 %) + A117 (80 %) + A16 (10 %)
A117 – Argila (Plio-Plistocénico)	8 – A120 (10 %) + A117 (80 %) + A1A0 (10 %)
A118 – Areia	9 – A120 (20 %) + A11 (80 %)
A119 – Xisto São	10 – A1A0 (20 %) + A120 (20 %) + A117 (60 %)
A120 – Xisto Alterado	
A121 – Xisto Alterado	

Nota: A amostra A16 incluída na pasta nº 7 não foi submetida a ensaios tecnológicos por se tratar de uma dolomia e não possuir conformação.

6.2.2.1. Trabalhabilidade e Conformação

Relativamente às características de conformação de peças cerâmicas podem considerar-se dois tipos de processos:

- via líquida, na qual as características da pasta (barbotina) se alteram durante a aquisição da forma, devido à desidratação desencadeada por um molde de Gesso; não sendo um processo utilizado no fabrico de peças cerâmicas para a construção, não é desenvolvido neste trabalho;

- via plástica, na qual as características da pasta não sofrem alterações substanciais, sendo a prensagem e a extrusão os processos mais utilizados na indústria da cerâmica estrutural.

Na execução dos provetes para os ensaios tecnológicos optou-se pela via plástica, através do processo de extrusão, pelo facto de, em laboratório ser um processo que garante rentabilidade e repetitibilidade de resultados dos ensaios a que os provetes são submetidos. Outro aspecto que pesou na selecção do método é o facto de ser um processo largamente utilizado na indústria. Neste processo a plasticidade da matéria-prima/pasta é crucial, permitindo a trabalhabilidade e a conformação dos provetes. De facto, a plasticidade é um parâmetro de grande importância que deve ser avaliado como um controlo de qualidade das matérias-primas e das pastas, tendo ainda grande utilidade no cálculo das misturas.

Os métodos de determinação da plasticidade, já foram desenvolvidos no ponto 6.2.1.4., pelo que neste capítulo far-se-á uma abordagem à trabalhabilidade das pastas, apesar dos conceitos de plasticidade e trabalhabilidade serem muito próximos.

A plasticidade permite a alteração da forma de um dado material sem que haja ruptura, sob a acção de uma força, mantendo a forma depois desta deixar de se fazer sentir. É uma propriedade que está relacionada com a percentagem de humidade, pois se esta for demasiado baixa, a matéria-prima/pasta tende a fendilhar durante o processo de conformação e se for excessiva as peças conformadas deformar-se-ão facilmente, podendo em casos limite, transformarem-se em barbotinas. Também o tamanho do grão e a presença de matéria orgânica, condicionam a plasticidade de um material, sendo tanto maior, quanto menor for o tamanho do grão e maior for a quantidade de matéria orgânica.

A primeira condição para se obter bons resultados na extrusão, tem a ver com a composição do material a extrudir, que lhe confere maior ou menor plasticidade, com o grau de preparação (moagem e homogeneização) e o seu conteúdo em humidade.

Quando se adiciona água a uma determinada matéria-prima argilosa, para que esta adquira alguma plasticidade, verifica-se que no início não se obtém um aumento considerável na sua consistência, até que se tenha um teor de humidade relativamente alto, na ordem dos 18 a 20 %.

Nas matérias-primas magras, as consistências máximas são menores do que nas matérias-primas gordas, e são alcançadas com menores percentagens de humidade. Também as matérias-primas magras são mais sensíveis a pequenas variações no teor de humidade, pelo que um incremento de 2 a 3 % de água, poderá alterar de forma acentuada a sua consistência e as condições de fluxo na extrusora.

Uma matéria-prima/pasta com boa trabalhabilidade e extrusabilidade, permite boas condições de fluxo através da extrusora, sendo para isso necessário um equilíbrio entre as matérias-primas argilosas e as matérias-primas não argilosas.

Se a pasta possui uma maior proporção da fracção argilosa, aumenta a coesão da massa e a resistência interna entre as partículas; em contrapartida observa-se um deslizamento melhor na extrusora, havendo menos atrito nas suas superfícies metálicas. No entanto, obtém-se uma pasta desequilibrada, atendendo ao facto desta fluir com maior velocidade pela periferia do que pelo centro do molde, tal como se observa na Figura 55-A.

A B

Fig. 55 - Comportamento da pasta na extrusão consoante o seu conteúdo em matéria argilosa
Adaptado de Abajo, 2000

Por outro lado, se a pasta possuir uma maior proporção de uma matéria-prima desengordurante, como a areia, fará com que haja uma diminuição da coesão interna da massa e um aumento do atrito nas paredes da extrusora, devido em grande parte às arestas vivas dos grãos de areia. A pasta nesta situação fluirá mais rapidamente pelo centro do molde, como se observa na Figura 55-B.

Sendo a argila constituída fundamentalmente por minerais argilosos possuidores de hábito lamelar, durante a extrusão verifica-se uma orientação das partículas, paralela ao sentido do fluxo. Como a orientação das partículas aumenta com a velocidade de extrusão, se, pelas razões anteriormente expostas, houver diferenças na velocidade do fluxo, na secção à saída do molde, vai causar diferentes graus de orientação das partículas.

Assim, a proporção de matérias-primas argilosas e não argilosas, o grau de orientação das partículas, e o teor de humidade, são aspectos responsáveis pela formação de tensões durante a secagem que, se forem superiores à capacidade de deformação do corpo cerâmico e à sua resistência mecânica à tracção, vão potenciar o aparecimento de defeitos como roturas durante aquele estágio do processo cerâmico.

O procedimento utilizado para a formação de provetes foi uma adaptação do Procedimento de Controlo do Processo nº C-00-98, adoptado no Cencal, tendo envolvido inicialmente uma moagem em moinho de maxilas, seguida de um corte ao peneiro ASTM, nº10 (2 mm).

De seguida tomou-se cerca de 3 a 4 Kg de amostra e diluiu-se com o auxílio de um agitador, em quantidade indeterminada de água, mas o suficiente para garantir a desagregação das partículas e a sua homogeneização.

Seguiu-se um processo de secagem parcial em moldes de gesso, até teores de humidade que permitissem obter plasticidade (Figura 56).

Fig. 56 - Secagem parcial em molde de gesso

Depois das amostras adquirirem a plasticidade suficiente, foram amassadas manualmente, durante o tempo necessário até se obter uma pasta homogénea. Posteriormente a pasta foi colocada numa extrusora Macocer, para a conformação dos provetes, tendo-se seguido as especificações anotadas no Procedimento de Controlo do Processo nº C-01-98 do Cencal. As pressões adoptadas variaram entre 1, 5 Bars e 2 Bars, consoante o teor de humidade verificado nas pastas, de forma a conseguir-se controlar a saída da lastra, evitando-se torções ou quebras que mais tarde se reflectiriam nos provetes. Assim, para pastas com teores de humidade maiores, durante a extrusão optou-se por pressões mais baixas, efectuando-se o contrário para as pastas com menores teores de humidade

À saída da extrusora foi montado um bocal de conformação de secção circular com 10 mm de diâmetro (Figura 57), pelo qual saía uma lastra que era colocada sobre um tabuleiro de madeira e cortada em provetes com 100 mm de comprimento. Realizaram-se assim 80 provetes cilíndricos, por amostra, com dimensões de 100 mm x 10 mm (Figura 58), nos quais foram feitos dois sulcos distanciados de 50 mm com o auxílio de um paquímetro para posterior avaliação das retracções lineares em seco e em cozido às diferentes temperaturas.

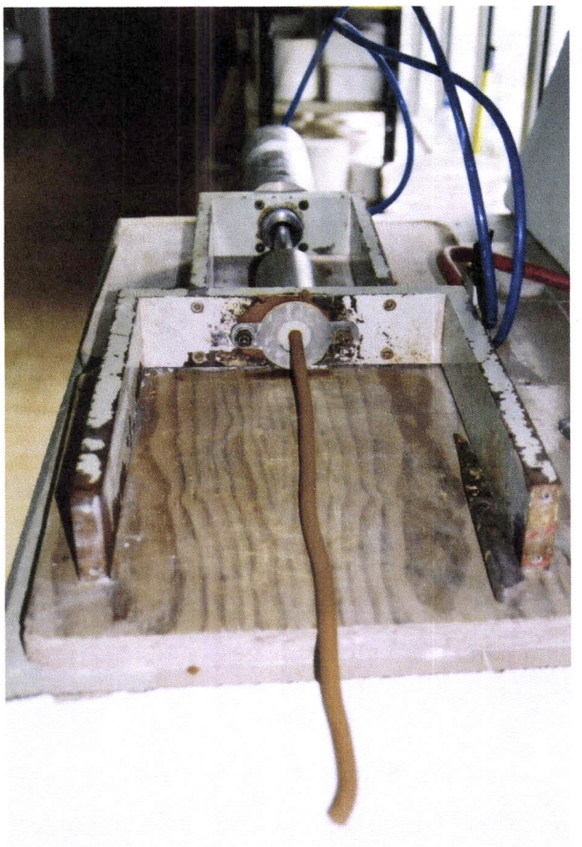


Fig. 57 - Extrusora Macocer e lastra de argila

Fig. 58 - Provetes extrudidos com dimensões de 100 mm x 10 mm

Os 80 provetes foram divididos em quatro lotes de 20 provetes, sendo um dos lotes, destinado a ensaios após secagem, outro a ensaios após cozedura a 900 ºC, outro ainda a ensaios após cozedura a 1000 ºC e, um último lote destinado a ensaios após cozedura a 1100 ºC.

Da lastra foi ainda retirada uma amostra destinada à avaliação da percentagem de água de extrusão, determinada sobre o peso húmido.

As pastas foram preparadas exactamente do mesmo modo que as matérias-primas, tendo havido mais rigor na obtenção das porções de cada um dos componentes, antes da fase de diluição e homogeneização, atendendo às percentagens com que iriam ser incorporadas nas pastas. Foram também executados 80 provetes destinados aos ensaios atrás referidos.

6.2.2.2. Secagem e Rehidratação

Tal como será devidamente exposto no Capítulo 7 dedicado ao processo cerâmico, a secagem é um processo crucial no ciclo produtivo.

Uma secagem rápida e pouco homogénea, a temperaturas elevadas e humidades relativas baixas, produz contracções bruscas das peças cerâmicas, aumentando o risco de distorções e fendilhamento.

A humidade de equilíbrio está relacionada com o fenómeno de reabsorção de água, após secagem, pelo que a peça cerâmica seca, voltará a absorver a humidade atmosférica até que se estabeleça um equilíbrio, levando a uma expansão do corpo cerâmico e favorecendo o aparecimento de defeitos como o esfarelamento.

Este fenómeno de reabsorção de água, leva a pensar que secagens até níveis excessivamente baixos de humidade, fará com que o corpo cerâmico absorva maior quantidade de humidade, com implicações óbvias nas oscilações de volume, aumentando a probabilidade de aparecimento de defeitos estruturais e na diminuição da resistência mecânica. Habitualmente, os produtos cerâmicos de construção secam até possuírem uma humidade final que seja próxima da humidade higroscópica, o que praticamente corresponde a uma humidade de equilíbrio.

A própria humidade de equilíbrio varia com a época do ano, sendo superior no Inverno devido a temperaturas mais baixas e humidades relativas do ar maiores, do que no Verão. Também, o tempo de permanência das peças à exposição da humidade atmosférica, entre a saída do secador e a entrada no forno, tem grande influência na hidratação dos corpos cerâmicos.

Pelo exposto, conclui-se que a água proveniente de rehidratação, após secagem, está relacionada com a humidade de equilíbrio, nas diferentes condições ambientais, constituindo ainda uma informação preciosa no que diz respeito à natureza da matéria-prima e à participação dos minerais argilosos na sua composição, bem como à sua plasticidade, granulometria e comportamento na secagem.

Por outro lado, a determinação da percentagem de rehidratação entre o secador e o forno, numa unidade cerâmica, pode ser de grande utilidade, visto poder-se evitar que as peças saiam do secador com percentagens de humidade inferiores à percentagem de rehidratação, acarretando gastos energéticos desnecessários. De facto, a situação ideal seria as peças saírem do secador com uma percentagem de humidade igual ou ligeiramente superior à percentagem de rehidratação.

Os corpos de prova foram submetidos a secagem à temperatura ambiente durante 36 h. Nas primeiras 24 h os provetes foram cobertos por toalhas húmidas, visto os ensaios terem sido executados durante os meses mais quentes do ano e a temperatura do laboratório se encontrar relativamente elevada e, o ar apresentar-se muito seco, evitando-se assim, uma secagem demasiado rápida, o que poderia levar ao fendilhamento dos provetes.

Depois da secagem durante 36 h, os provetes permaneceram o tempo necessário para se garantir uma desidratação e uma adaptação dos provetes à temperatura e humidade existentes no laboratório, evitando-se assim contracções exageradas dos corpos de prova, estes foram canalizados para a uma estufa a 110 °C, para completar o processo de secagem.

Os corpos de prova ou provetes foram submetidos a rehidratação, tendo para isso sido colocados após pesagem prévia numa caixa hermeticamente fechada, preenchida até meio com água e, onde existia uma rede colocada a alguns cm acima do nível da água, onde foram colocados os provetes. O tempo de exposição foi superior a 24 h em todos os ensaios realizados.

6.2.2.3. Eflorescências

As eflorescências manifestam-se visualmente através de manchas de diferentes cores desenvolvidas à superfície dos corpos cerâmicos e podem originar a sua degradação física sob a forma de esfoliações ou pulverizações (Coroado, 2000).

Durante a primeira fase de secagem, em que se verifica um fluxo de água livre do interior do corpo cerâmico, para a superfície deste, tal provoca o arraste de sais solúveis, geradores de eflorescências. Este processo interrompe-se, depois de ultrapassado o ponto correspondente ao teor crítico de água (CTA), pelo que já não se verifica na segunda fase de secagem, pois já não há evaporação na superfície das peças.

Se as matérias-primas possuírem sais solúveis o aparecimento das eflorescências será tanto mais intenso quanto mais rápida for a secagem.

O aparecimento de eflorescências também se faz sentir após o processo de rehidratação, quando as peças cerâmicas absorvem a humidade atmosférica. Esta humidade, dissolve os sais existentes nos corpos cerâmicos e, quando o ambiente se torna mais seco, dá-se o processo inverso, no qual por efeito da capilaridade a água ascende até à superfície das peças, onde é evaporada levando à precipitação dos sais. Este fenómeno torna-se mais intenso para temperaturas do meio mais altas, pois favorecem a solubilização dos sais, sendo, por isso aconselhável que as temperaturas no início da secagem sejam relativamente baixas, evitando-se assim o aparecimento de eflorescências

A maior parte das eflorescências devem-se à presença nas matérias-primas e pastas de sulfatos de sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, enxofre e ainda carbonatos e nitratos alcalinos.

As eflorescências após cozedura resultam da combinação de elementos alcalinos ou alcalino-terrosos, disponibilizados por efeito da transferência térmica dos constituintes das pastas com outros produtos resultantes do processo de cozedura, nomeadamente ácidos (sulfúrico, carbónico, clorídrico, fluorídrico, etc.) que reagem com os constituintes da pasta formando sais solúveis que, em condições de humedecimento/secagem, são facilmente removidos para a superfície dos materiais cerâmicos porosos, para aí precipitarem por saturação resultante da evaporação de água (Fiori, 1975a, 1975b; Foltynete, 1980; Tourneret *et al*, 2000, *in* Ferraz, 2004).

O método seguido para a determinação qualitativa das eflorescências foi o preconizado no Procedimento de Controlo do Processo nº C-15-98 do Cencal, fazendo-se a inspecção visual dos provetes durante os processos de secagem e cozedura e, também, após as respectivas rehidratações e absorções.

6.2.2.4. Cozedura e Absorção

O processo de cozedura a que as peças conformadas são sujeitas tem como objectivo torná-las em peças resistentes, duras e de grande estabilidade em relação à humidade, à temperatura e a produtos químicos.

Durante a cozedura a argila sofre profundas transformações que interferem com a sua elasticidade, com o seu volume e com a sua resistência mecânica.

As pastas cerâmicas sendo constituídas por matérias-primas plásticas e não plásticas, vão apresentar um comportamento durante e pós a cozedura, altamente condicionado por estes dois tipos de componentes e pela sua proporção relativa.

Minerais não plásticos, tais como a Calcite e a Dolomite, a temperaturas que vão desde 700 ºC até 950 ºC, decompõem-se, criando porosidade e contribuindo para a diminuição da retracção.

Os Feldspatos possuem um comportamento diferenciado consoante o tipo de Feldspato e a temperatura a que está sujeito. No entanto, os Feldspatos alcalinos ao proporcionarem uma fase líquida à temperatura de sensivelmente 1100 ºC, contribuem para o aumento da compacidade do corpo cerâmico, reduzindo a absorção e a retracção, para temperaturas relativamente baixas. Em contrapartida, para temperaturas altas, promove o aumento da retracção linear. Pelo exposto, os Feldspatos potássicos são particularmente utilizados como fundentes na indústria cerâmica, por apresentarem uma fusão gradual, num intervalo de temperaturas relativamente grande, contribuindo para uma eficaz libertação dos gases existentes na pasta, facto que permite um aumento da resistência mecânica e uma diminuição dos defeitos estruturais no produto final. Esta resistência está relacionada com a formação do vidro e com a formação de Mulite que se verificam a temperaturas da ordem dos 1100 ºC, graças aos altos teores de alumínio existentes não só na composição dos Feldspatos, mas também dos Filossilicatos (micas e minerais argilosos).

O Quartzo é, por excelência, uma matéria-prima inerte muitas vezes utilizado como desengordurante em pastas excessivamente gordas, proporciona uma diminuição da retracção linear, mas contribui para um aumento da absorção de água. Pastas com maiores quantidades de Quartzo terão, forçosamente, menos minerais argilosos e mais água e, consequentemente, proporcionarão produtos cerâmicos com estruturas mais abertas.

Os diagramas de cozedura, pelos quais se estabelece uma relação entre a retracção linear, a absorção de água e a temperatura, são fundamentais para perceber o comportamento de um corpo cerâmico durante a cozedura.

A absorção de humidade pelos corpos cerâmicos, após cozedura, contribui para a diminuição da resistência mecânica, para o aparecimento de defeitos, como esfarelamentos e para a sua expansão, sendo este último um fenómeno irreversível e dependente da humidade relativa do ambiente onde se encontra, das condições de cozedura, ciclo térmico, temperatura máxima de cozedura e tempo de permanência àquela temperatura (Gomes, 2002).

Ainda segundo o mesmo autor, a expansão por humidade atinge o seu valor máximo quando os corpos cerâmicos são cozidos entre 950 ºC e 1000 ºC, estando associada à hidratação de compostos criptocristalinos resultantes da transformação durante a cozedura dos minerais argilosos, tais como, Caulinite, Ilite e Esmectite, ou ao colapso incompleto das estruturas da Ilite e da Esmectite e consequente rehidratação parcial, ou à hidratação do vidro formado, ou também à decomposição incompleta dos carbonatos quando presentes nas matérias-primas argilosas.

Os gradientes térmicos a que os corpos de prova por nós preparados foram sujeitos variaram ligeiramente consoante a temperatura de cozedura seleccionada (900 ºC, 1000 ºC e 1100ºC), encontrando-se detalhados no Capítulo 8, dedicado à cozedura das matérias-primas.

Para a avaliação da absorção de água às diferentes temperaturas, utilizaram-se pedaços dos provetes partidos no ensaio de resistência mecânica por flexão, os quais foram inicialmente pesados e posteriormente submersos em água por um período de 24h. Findo esse período de tempo, os corpos de prova foram envolvidos numa toalha ligeiramente húmida e levemente secos, de modo a remover a água superficial. Posteriormente, foram pesados e determinada a percentagem de absorção de água, tal como foi descrito no Procedimento de Controlo do Processo nº C-03-98 do Cencal, segundo a fórmula seguinte:

$$\%Absorção = \frac{ph - pc}{pc} \times 100$$

onde:

pc – peso cozido

ph – peso húmido

6.2.2.5. Retracção Linear: verde-seco, seco-cozido e total

Os corpos cerâmicos depois de conformados, ao serem submetidos a processos de secagem e cozedura, são sujeitos a um rearranjo das partículas que os constituem, levando-os inevitavelmente a variações de volume que estão dependentes das velocidades de secagem e cozedura, da temperatura, da humidade atmosférica, da composição mineralógica da pasta cerâmica, da ordem-desordem estrutural dos minerais argilosos, do tamanho e da forma dos grãos, dos catiões de troca, da plasticidade e da compactação utilizada na extrusão.

No estado seco a densidade de uma peça de cerâmica estrutural depende fundamentalmente da composição e distribuição granulométrica das matérias-primas. A máxima compactação e a mínima porosidade, consegue-se com matérias-primas granulometricamente bem graduadas ou classificadas, onde está contemplada uma gama variada de diâmetros dos grãos. Assim, os grãos de menores dimensões podem ocupar os espaços vazios entre os grãos de maiores dimensões.

Os diferentes minerais argilosos possuem diferentes graus de retracção. Por exemplo as argilas cauliníticas e ilíticas, apresentam retracções inferiores às argilas esmectíticas. As argilas do mesmo tipo mineralógico, por exemplo argilas cauliníticas, quando são constituídas por minerais argilosos de baixa ordem estrutural apresentam valores de retracção mais elevados após a secagem, do que aquelas que são constituídas por minerais argilosos de alta ordem estrutural (Ferraz, 2004).

Também, à medida que diminui o tamanho da partícula, ou à medida que aumenta a concentração de minerais argilosos (< 2 μm), maior será a contracção após secagem. O inverso verifica-se com uma concentração maior de minerais não argilosos, podendo

mesmo, os corpos cerâmicos exibir retracções verde-seco negativas, ou seja sofrerem dilatações.

A retracção que um corpo cerâmico argiloso, sofre, a partir da sua consistência normal para trabalho, denomina-se retracção verde-seco, sendo expressa em percentagem do comprimento inicial em verde (Gomes, 2002).

Durante a cozedura a porosidade aumenta devido à libertação dos gases provenientes da combustão da matéria orgânica e da decomposição dos carbonatos. Por outro lado, o aparecimento da fase líquida que tende a fechar os poros existentes vai promover a retracção do corpo cerâmico.

À temperatura máxima de cozedura, um maior tempo de residência produz sempre a redução da porosidade e o aumento da retracção.

As maiores retracções estão associadas à maior quantidade da fase líquida presente, devido à acção fundente de óxidos de cálcio, magnésio e ferro, juntamente com o grau de finura das partículas, pois quanto maior for a superfície específica, maior o contacto entre as partículas, desenvolvendo-se mais rapidamente as reacções de cozedura (Facincani, 1992).

A retracção seco-cozido, caracteriza a retracção que um corpo cerâmico seco sofre durante a cozedura.

Define-se como retracção total, o somatório das retracções verde-seco e seco-cozido, expressa pela retracção linear do corpo cerâmico sob a forma de produto acabado.

Os ensaios foram executados segundo o Procedimento de Controlo do Processo nº C-07-98, tendo sido feitos nos provetes extrudidos, com o auxílio de um paquímetro digital, dois pequenos sulcos, distando 50 mm um do outro. Após secagem e cozeduras a 900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC, procedeu-se de novo à medição da distância entre os dois sulcos, com o mesmo paquímetro (Figura 59), tendo os diferentes parâmetros sido calculados pelas fórmulas seguintes:

$$\%\,\mathrm{Re}tV/S = \frac{Ch - Cs}{Ch} \times 100$$

$$\%\,\mathrm{Re}tS/C = \frac{Cs - Cc}{Cs} \times 100$$

$$\%\mathrm{Re}tT = \frac{Ch - Cc}{Ch} \times 100$$

Sendo:

%RetV/S – percentagem de retracção verde-seco;

%RetS/C – percentagem de retracção seco-cozido, tendo sido obtidos os valores para cada uma das temperaturas a que os provetes foram expostos (900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC);

%RetT – percentagem de retracção total;

Ch – distância inicial entre os dois sulcos (50 mm);

Cs – distância entre os dois sulcos após secagem;

Cc – distância entre os dois sulcos após cozedura às três temperaturas (900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC)

Os valores de Cs e Cc foram obtidos através da média dos valores medidos em cada provete, tendo sido eliminados os valores discrepantes.

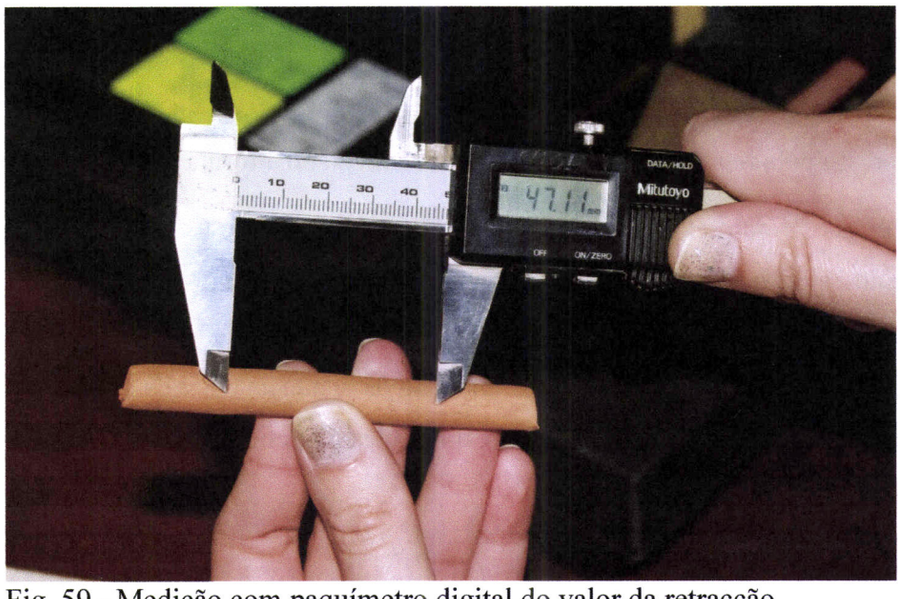


Fig. 59 - Medição com paquímetro digital do valor da retracção

6.2.2.6. Resistência Mecânica à Flexão

A resistência mecânica de um corpo cerâmico é um parâmetro extremamente importante, quer seja determinado em peças secas ou em peças cozidas, devendo o seu valor estar adequado às funções para as quais a peça cerâmica foi criada.

No caso dos corpos cerâmicos secos, estes são sujeitos a uma série de operações, tais como carga, descarga, transporte e por vezes acondicionamento, entre o estágio de secagem e o de cozedura, pelo que, os corpos deverão possuir boa resistência mecânica para suportarem toda esta manipulação, sem se deformarem.

A resistência mecânica do produto em seco depende directamente das matérias-primas, das dimensões granulométricas e forma das partículas e da percentagem da componente argilosa.

De facto, é a componente argila a responsável pela coesão das peças em seco, a qual é tanto maior quanto maior for a sua participação na pasta cerâmica e quanto menor for o tamanho das suas partículas. As superfícies de contacto entre as partículas de argila são tanto maiores quanto maior for a superfície específica da argila, sendo esses contactos responsáveis pela resistência das ligações, pelas reacções químicas, pelo intercâmbio iónico e pela maior afinidade com a água.

Apesar da participação da argila ser fundamental na composição de uma pasta cerâmica, ela não deve ultrapassar certos limites, pois se assim for ocorrerão dificuldades durante o processo produtivo, quer na secagem, quer na cozedura, aumentando a probabilidade do aparecimento de defeitos nos corpos cerâmicos, pelo que, no caso de matérias-primas serem excessivamente gordas, é necessária a adição de desengordurantes, ou matérias-primas inertes.

Valores de resistência mecânica à flexão inferiores a 30 Kgf/cm^2 indicam a presença de argilas magras, possuindo baixa plasticidade, elevada granulometria e porosidade. Valores entre 30 Kgf/cm^2 e 70 Kgf/cm^2 indicam plasticidades e porosidades normais e, valores superiores a 70 Kgf/cm^2 reflectem argilas bastante plásticas, consideradas gordas, apresentam baixas porosidades, o que não significa ausência de problemas durante a secagem.

A resistência mecânica duma peça cerâmica pode ser afectada indirectamente, por uma secagem homogénea e pelo desenvolvimento de forças de ligação de forma equilibrada, sem o aparecimento de tensões residuais que podem provocar fissuras quer sejam visíveis, quer sejam microscópicas. Uma secagem homogénea, por sua vez, está fortemente dependente da própria forma da peça e da sua regularidade durante a conformação.

Tal como já foi dito, também o grau de secagem influi na resistência mecânica que diminui, quando o corpo cerâmico, por secagem excessiva, tende a reabsorver grandes quantidades de humidade atmosférica, até conseguir obter uma humidade de equilíbrio.

A quantidade de água e a sua distribuição por toda a pasta, bem como o tempo de amassadura, garantindo assim uma boa homogeneização, também contribuem para melhorar as resistências mecânicas de uma pasta.

As dimensões dos grãos dos inertes, bem como a sua distribuição por toda a pasta são igualmente importantes. Quanto maior for o grão, menores serão as resistências mecânicas em seco, pelo que é fundamental uma moagem eficaz destas matérias-primas. Por outro lado, matérias-primas inertes muito finas não permitem abrir a estrutura, dificultando assim o processo de secagem.

As resistências mecânicas em cozido, são forçosamente superiores às que são obtidas após secagem, devido ao desenvolvimento de forças de coesão mais fortes, sendo incrementadas à medida que se avança na cozedura. No entanto, a resistência mecânica à flexão não tem uma evolução linear, sendo consequência da formação da fase vítrea e da formação de fases de alta temperatura.

Segundo Ferraz (2004), tendencialmente, a resistência mecânica à flexão subirá até o corpo adquirir a estrutura cerâmica "ideal", após a qual, continuando o aumento de cozedura, ou o tempo da mesma, a resistência diminuirá acentuadamente, uma vez ultrapassada a formação das fases atrás referidas, entrando em fusão.

Durante o pré-aquecimento e antes de alcançar o ponto ideal de cozedura, produzem-se modificações na rede cristalina dos minerais, sendo que após este estágio já é impossível a reversibilidade do processo e da afinidade do corpo cerâmico com a água. Aumentando a temperatura, formam-se novas estruturas cristalinas, fusões parciais e variações de volume, estabelecendo-se ligações mais fortes.

A resistência mecânica em cozido depende essencialmente da participação das matérias-primas argilosas e da dimensão das suas partículas, sendo que, quanto menor for a dimensão, maior será a reactividade superficial, mecanismo fundamental para promover e acelerar as reacções de cozedura.

Igualmente importante é a percentagem de incorporação de algumas matérias-primas não argilosas, como as fundentes, que não contribuindo inicialmente para um aumento da resistência mecânica, são particularmente activas durante a fase de cozedura.

A composição das fases líquidas e a presença de óxidos alcalinos (sódio e potássio) e alcalinoterrosos (cálcio e magnésio), favorecem as transformações químicas e as recristalizações, conferindo à peça cerâmica maior robustez.

De forma indirecta contribuem para um melhoramento deste parâmetro todos os aspectos mencionados atrás relacionados com a resistência em cru, bem como um processo de preaquecimento homogéneo e correcto arrefecimento.

O método utilizado para a avaliação das resistências mecânicas foi a ruptura por flexão, visto simular de forma mais real o conjunto de forças que se desenvolvem durante o manuseamento das peças, tendo-se, para o efeito, adoptado o Procedimento de Controlo do Processo, nº C-04-98 do Cencal.

A determinação do módulo de rotura, foi efectuada pelo método denominado "three point load", sobre provetes cilíndricos de dimensões 100 mm x 10 mm, secos e cozidos às temperaturas de 900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC.

O ensaio foi executado numa prensa Zwick, onde os provetes foram colocados sobre dois suportes fixos distanciados de 7cm (Figura 60). A carga foi sendo aproximada gradualmente à velocidade de 150 mm/min ao ponto central do corpo de prova cilíndrico até este fracturar.

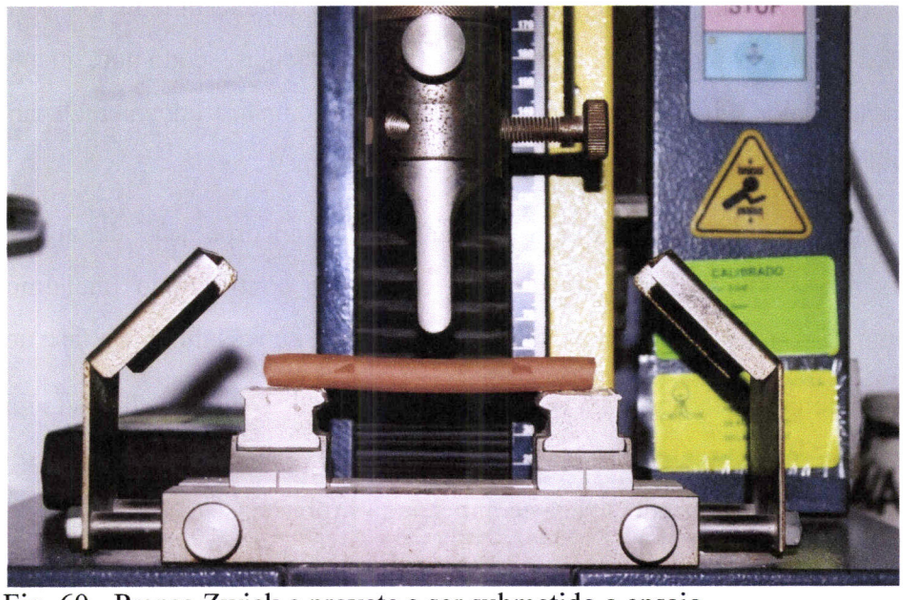


Fig. 60 - Prensa Zwick e provete a ser submetido a ensaio

A resistência mecânica à flexão, ou módulo de rotura, foi determinado segundo a expressão seguinte:

$$MR = \frac{8 \times F \times L}{\pi \times D^3}$$

Onde:

F – força indicada em Kgf;

L – distância (7 cm) entre os dois pontos fixos de apoio do provete

D – diâmetro do provete (cm)

A resistência mecânica à flexão pode ser expressa em unidades CGS, isto é, expressa Kgf/cm^2, ou em unidades SI, isto é, expressa em N/mm^2, tendo-se optado pelas unidades CGS.

6.2.2.7. Análise Térmica-dilatométrica

A análise térmica-dilatométrica reveste-se de grande importância para a indústria cerâmica, pois proporciona um registo contínuo das variações de volume que um corpo de prova sofre, quando é submetido a um ciclo de aquecimento e arrefecimento, permitindo ainda a avaliação e controlo das dimensões finais dos produtos, bem como a previsão de possíveis aparecimentos de defeitos, tais como fissuras, deformações e tensões residuais.

A análise térmica dilatométrica permite pôr em evidencia variações dimensionais relacionadas com o coeficiente de dilatação, com a eliminação de alguns constituintes por formação de compostos voláteis, com reacções e transformações cristaloquímicas, com a sinterização, com a formação da fase vítrea ou líquida e com deformações. Permite ainda efectuar estudos cinéticos de certas transformações, se a temperatura for mantida constante e o registo dilatométrico funcionar em função do tempo (Gomes, 1988).

Salvo algumas excepções, de uma maneira geral, até temperaturas próximas dos 400 ºC, verifica-se uma dilatação linear, a qual termina quando se inicia a eliminação da água de constituição.

O Quartzo apresenta um valor de coeficiente de dilatação térmico elevado e, quando presente nos corpos cerâmicos é responsável por uma dilatação considerável que ocorre à temperatura 573 ºC, aquando da inversão polimórfica de Quartzo α para Quartzo β. Durante o arrefecimento, por vezes também é perceptível uma ligeira inflexão por volta da mesma temperatura, coincidindo com a inversão do Quartzo β para o Quartzo α.

As fases amorfas que se geram, proporcionam baixos coeficientes de dilatação, enquanto que, os comportamentos das fases vítrea e cristalina são dependentes do gradiente térmico adoptado durante a cozedura.

Uma contracção significativa a baixas temperaturas, entre 175 ºC e 300 ºC, significa a existência de Montmorilonite, devido à libertação da água estrutural, o que pode funcionar como um sinal de alarme para o industrial, pela forte possibilidade de ocorrência de defeitos no produto final.

Em argilas ilíticas, com uma percentagem considerável de Quartzo, a curva dilatométrica evidencia uma estabilização da variação volumétrica entre 700 ºC e 800 ºC, sofrendo uma rápida contracção a partir desta temperatura, graças à presença de K_2O, tão

abundante nestas argilas, o que proporciona a vitrificação do material. Esta contracção quando não se faz sentir em toda a peça cerâmica, poderá ser responsável pelo aparecimento de tensões de tracção e consequente fendilhamento.

Em matérias-primas ou pastas ricas em carbonatos, a curva dilatométrica, após a brusca retracção depois dos 800 ºC, revela uma inversão por volta dos 900 ºC, ocorrendo uma expansão que será tanto maior quanto maior for o conteúdo de $CaCO_3$.

A interrupção da contracção deve-se à formação de silicatos e aluminosilicatos de cálcio, cristalinos, que reduzem ao mínimo a concentração das fases vítreas, promovendo a expansão devido ao CO_2 libertado durante a decomposição do $CaCO_3$ e acumulado no interior dos poros da peça, contribuindo simultaneamente para incrementar a porosidade do material cozido (Abajo, 2000).

A análise dilatométrica foi efectuada segundo os requisitos referidos no Procedimento de Controlo do Processo nº C-06-98 do Cencal. Os corpos de prova foram obtidos a partir dos provetes secos depois de submetidos ao ensaio de resistência mecânica à flexão.

O ensaio foi efectuado num dilatómetro Bähr DIL801L (Figura 61) e os dilatogramas foram registados utilizando o programa informático WinTA 7.0. A curva de calibração foi efectuada com o padrão α alumina (corundum, safira). A taxa de aquecimento foi de 10 ºC/min, à temperatura máxima de 1100 ºC.

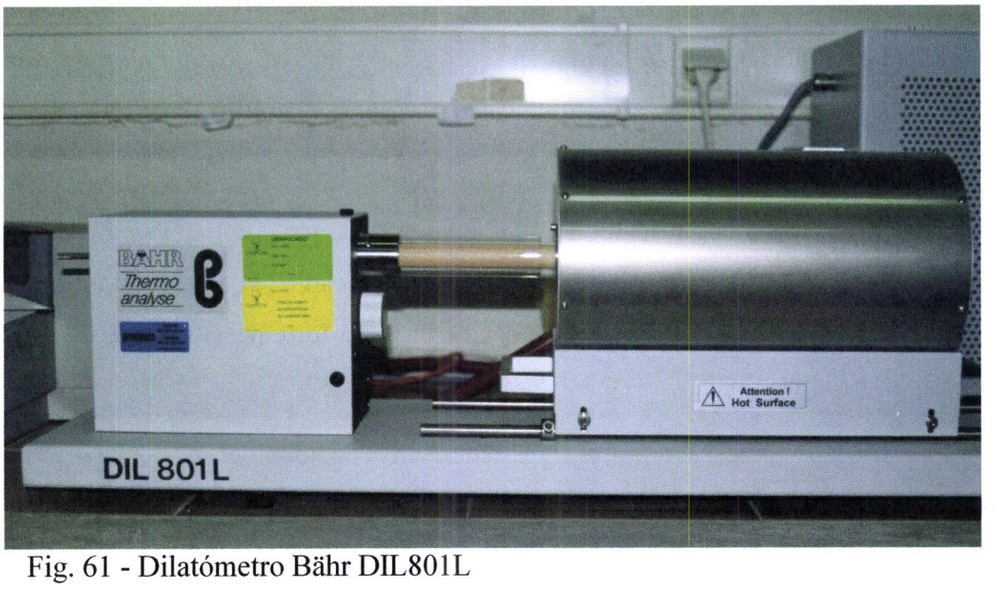


Fig. 61 - Dilatómetro Bähr DIL801L

Capítulo 7

Processo Cerâmico

7.1. Preparação

Apesar da cerâmica estrutural ou de construção, comparativamente com outros subsectores da indústria cerâmica como, por exemplo, a porcelana, não requerer matérias-primas tão refinadas e purificadas, há um conjunto de operações desde a pré-preparação até à fase de pós-cozedura, que são fundamentais para garantirem um produto final de qualidade.

A argila depois de extraída do barreiro, que na maioria dos casos, por razões económicas, se localiza próximo das unidades fabris, passa por uma pré-preparação, com vista à sua homogeneização, quer em termos mineralógicos e químicos, quer em termos granulométricos.

As fases de pré-preparação e preparação da matéria-prima, apesar de só envolverem 3 a 4 % dos custos totais de produção, se não se realizarem de forma eficaz, poderão acarretar um aumento considerável dos custos das fases mais dispendiosas do processo cerâmico, que são a secagem e a cozedura. Esta preparação realiza-se na maior parte dos casos ao ar livre, espalhando-se a matéria-prima em camadas tabulares, horizontais e sobrepostas, denominadas leitos de homogeneização ou de envelhecimento. Estes "stocks", normalmente, possuem duas a três camadas com espessuras entre 0,50 m e 0,75 m, devendo as quantidades acumuladas garantir a produção fabril sem interrupções durante todo o ano. Casos há, em que as empresas optam por criar depósitos individualizados, para cada matéria-prima, não se criando assim, leitos alternados.

Posteriormente, os referidos leitos deverão ser misturados, garantindo assim uma homogeneização eficaz. O grau de homogeneização será tanto maior, quanto maior for o número de leitos. Assim, em barreiros que alimentam fábricas de cerâmica estrutural e onde a matéria-prima se mostra muito heterogénea, na impossibilidade de se desenvolver uma lavra selectiva, dever-se-á criar um maior número de leitos de homogeneização.

O envelhecimento ou maturação da argila é desencadeado por acção física e mecânica de factores ambientais (chuva, gelo, vento, sol) e da fermentação da matéria orgânica, por intervenção de micro-organismos (bactérias) que através das suas secreções promovem a dissolução ácida de certos minerais, contribuindo para a redução dos seus tamanhos e para a desagregação dos torrões maiores de argila.

Com este procedimento garante-se uma melhoria da plasticidade das pastas cerâmicas, diminuindo a probabilidade de aparecimento de defeitos nos corpos cerâmicos, particularmente fissuração durante a fase de secagem.

A preparação directa da argila passa por um destorroamento, ou moagem primária, seguida de doseamento e moagem secundária.

No caso particular da indústria da cerâmica estrutural a produção é executada por via plástica, devendo a matéria-prima passar inicialmente por um destorroador que permite a trituração dos grandes torrões de argila provenientes do depósito, seguindo-se uma moagem grosseira, com o auxílio de moinhos de galgas, pendulares, de maxilas, de martelos, etc. Os moinhos que apresentam actualmente maior eficiência e menores consumos energéticos, são os moinhos de galgas, constituídos por duas mós de eixo horizontal que giram em torno de um eixo vertical e sobre uma grade. O material moído deverá passar por um laminador que reduz o grão a dimensões inferiores a 2 mm. A jusante deste laminador deverá existir um misturador, onde se fará a primeira adição de água, tendo o cuidado de não adicionar a totalidade de água necessária para que a pasta adquira a plasticidade necessária para a extrusão, permitindo assim efectuar-se, posteriormente, algum ajuste, caso venha a ser necessário.

Posteriormente, a matéria-prima deverá ser armazenada em silos fechados, também denominados apodrecedores, ao resguardo do ar e da luz. Este estágio que deverá decorrer durante um mínimo de quinze dias, permite que a água adicionada migre por todo o material e se desenvolva a actividade bacteriana. Os locais de armazenagem deverão ser isentos de correntes de ar, evitando-se assim que a capa superficial seque e se aglomere.

A moagem fina deverá ser realizada com o auxílio de laminadores, de preferência em série, com diferentes aberturas, consoante a granulometria pretendida.

Os equipamentos da fase de preparação são alimentados por doseadores que garantem uma alimentação constante regulada consoante as necessidades

Terminada a fase de cominuição dos materiais inicia-se a mistura ou "amassadura", durante a qual se acerta definitivamente a humidade necessária para a conformação e na qual se faz a homogeneização final.

O processo de conformação, para além da prensagem, particularmente na produção de telha, na maioria dos casos, baseia-se na extrusão plástica de uma lastra de barro que é forçada a passar pelo bocal duma fieira que molda e dá forma às peças que se pretendem fabricar.

A água é um elemento fundamental no processo cerâmico, visto permitir a moldagem e a conformação da pasta, para a obtenção da forma desejada. Assim, a quantidade de água necessária, ou água de extrusão, para permitir uma boa trabalhabilidade da pasta, pode oscilar entre 15 e 30 %, em peso, estando intimamente dependente da natureza da argila e da sua composição no que toca aos minerais argilosos presentes.

A extrusão deverá ser feita sob vácuo de forma a melhorar a coesão entre as partículas, para reduzir os vazios e, a velocidade de extrusão deverá ser igual em toda a secção da fieira, diminuindo-se assim a probabilidade de ocorrência de defeitos.

Os amassadores em sistema de dupla hélice (Figura 62) são aqueles que permitem a melhor homogeneização da pasta. No caso de hélices com pás orientáveis, permitem regular a intensidade da amassadura, sendo que, quanto maior for a sua inclinação, maior será a eficácia e menor o seu desgaste.

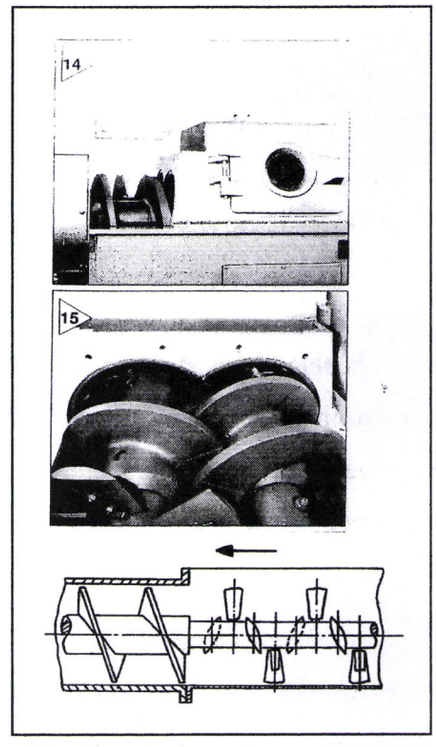


Fig.62 – Amassador e câmara de vácuo
Fonte: Abajo, 2000

Na parte final do amassador, as pás são substituídas por hélices propriamente ditas que encaminham a pasta para a câmara de vácuo, que ao reter-se na sua entrada, forma uma espécie de tampão, impedindo a entrada de ar na câmara.

A câmara de vácuo possui três secções: a primeira é a zona de alimentação, segue-se uma zona de compactação, onde a hélice se encontra completamente envolta por um cilindro, permitindo o aumento de fricção da pasta contra as forras desse cilindro. À

medida que a argila vai sendo compactada a velocidade de progressão da pasta na hélice vai diminuindo, estando o processo de compactação terminado quando todo o canal se encontra cheio de pasta; por fim o material entra numa zona de compressão e homogeneização, onde a pressão atinge um valor máximo na ponta da hélice (Figura 63).

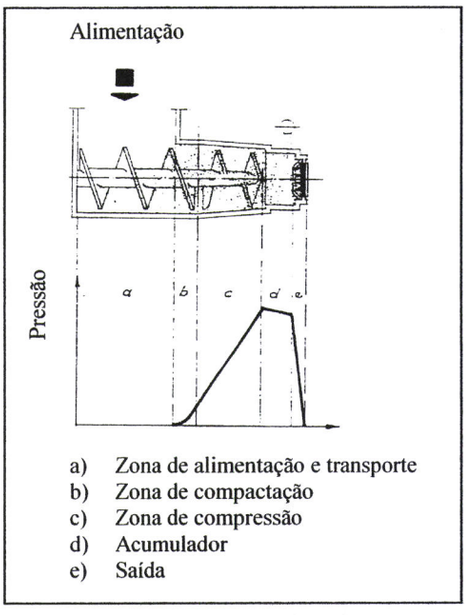


Fig. 63 - Curva de pressão para os diferentes sectores da extrusora
Fonte: Facincani, 1993

À medida que a pasta se aproxima da saída da fieira, a compactação vai sendo maior, permitindo a redução de vazios e a expulsão de todo o ar, evitando-se assim a formação de laminações. No entanto, este defeito de orientação, também está associado à forma dos minerais argilosos que, possuindo hábitos lamelares, orientam o seu eixo maior paralelamente à superfície das peças cerâmicas.

A homogeneização verificada na última secção da câmara de vácuo, é tanto maior, quanto maior for a pressão, porém, esta pressão não é unicamente dependente da consistência da pasta que por sua vez está relacionada com a plasticidade dos seus constituintes e com o teor de humidade. Posto isto, é natural que se obtenham maiores pressões de extrusão, aumentando inclusivamente a secção de compressão e homogeneização, na presença de pastas cerâmicas com plasticidades maiores e teores de humidade menores.

A secção terminal da extrusora é afunilada (Figura 64) e nela se dá a transformação do fluxo helicoidal produzido pela hélice, em fluxo rectilíneo paralelo ao eixo e onde se eliminam os defeitos, como é o caso das laminações. Trata-se do método mais eficaz para moldar pastas cerâmicas com elevados conteúdos em materiais não plásticos.

Como já foi dito é fundamental que se verifique a mesma velocidade de extrusão em toda a secção do molde. Quando tal não se verifica, por diferenças de humidade da pasta, devido a esta não se encontrar devidamente homogeneizada, ou ainda por má regulação do molde, as peças vêm deformadas; se a zona central do molde regista uma velocidade superior à que se verifica nas zonas laterais, muito por força do atrito existente

entre a pasta e as paredes da extrusora, poderão ocorrer roturas longitudinais e consequente deformação do corpo cerâmico. Se se verificar o contrário, há uma convergência das laterais do tijolo, com consequente deformação.

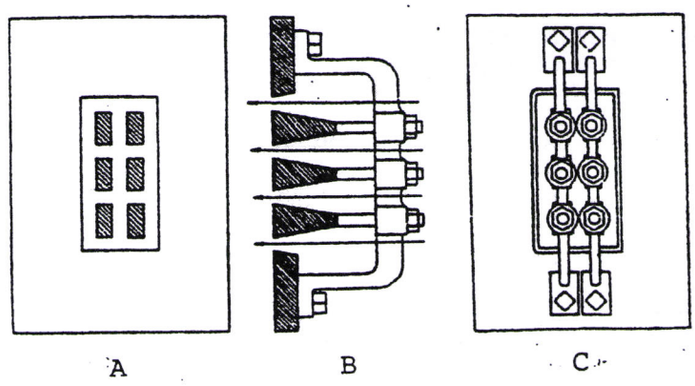


Fig. 64 - Esquema do molde de uma extrusora, vista de frente (A), de lado (B) e de trás (C).
Fonte: Navarro *et al*, 1983

Por fim, depois de extrudidos na fieira, procede-se ao corte dos corpos moldados com fios metálicos, por exemplo de carboneto de tungsténio, conferindo às peças o comprimento desejado.

7.2. Secagem

Para a conformação dos corpos cerâmicos é fundamental a adição de determinadas quantidades de água, permitindo assim a trabalhabilidade das pastas. Após a conformação é necessário proceder-se à remoção desta água, através da secagem, preparando as peças para a cozedura.

Esta fase de secagem é especialmente delicada, visto que a remoção da água deve ser feita de forma a perturbar minimamente a forma e o volume dos corpos cerâmicos. De facto, o corpo cerâmico é uma estrutura complexa, por ser constituído por vários materiais que compõem a pasta cerâmica e que respondem de forma diferenciada às variações de temperatura e humidade. Assim, as matérias-primas não plásticas comportam-se de forma inerte, não tendo apetência para a adsorção de água na superfície das suas partículas; as matérias-primas argilosas, ou plásticas, pelo contrário, são responsáveis pela maior parte de água adsorvida. No entanto, a maioria das matérias-primas não plásticas possuem um

papel fundamental na formação do corpo cerâmico porque permitem uma maior estabilidade dimensional e uma maior porosidade dos corpos cerâmicos, facilitando assim a sua secagem.

A porosidade existente numa argila também é uma variável a ter em conta no processo de secagem. Na realidade, uma argila pode necessitar de maior humidade para a sua trabalhabilidade e extrusão, do que outra, mas secar mais rapidamente, reflectindo assim maior porosidade, necessitando de um período de secagem menor.

Por outro lado, diferentes teores de humidade na mesma pasta determinarão respostas diferentes durante a secagem, verificando-se retracções maiores nas pastas inicialmente mais húmidas.

Durante a secagem as peças cerâmicas sofrem esforços de tipo mecânico devido ao movimento e transporte entre sectores da unidade fabril, sendo sujeitas a variações térmicas que implicam oscilações no volume dos corpos. Se a secagem não for efectuada de forma homogénea e, se as peças forem sujeitas a grandes variações do gradiente térmico e da humidade, poderão aparecer defeitos, tais como fissuras por tracção e empenos.

Assim, os factores que influenciam a velocidade de secagem são a temperatura, a humidade, a velocidade do ar na secagem, a superfície específica e a espessura das peças.

A secagem promove a remoção da água higroscópica, podendo ser efectuada ao ar livre, ou recorrendo a secadores apropriados. A secagem ao ar livre é um processo pouco usado na indústria devido à sua morosidade, pelo que são normalmente utilizados secadores, onde a secagem se faz até temperaturas próximas de 110 ºC.

Durante o processo de secagem o ar promove a evaporação da água presente na superfície das peças. Este facto cria um fluxo por capilaridade, até à superfície, da água livre que inicialmente preenche espaços e poros entre partículas, levando-a a ocupar os espaços vazios deixados pelas moléculas de água que entretanto tinham passado para a atmosfera.

Nesta primeira fase, que decorre sensivelmente durante as primeiras duas horas e meia, a água evaporada por unidade de tempo é constante (2,1 %/h), tal como pode ser observado na Figura 65. Este fenómeno de velocidade constante de evaporação verifica-se para teores de água superiores àquele para o qual a contracção do corpo cerâmico cessa, sendo este, um valor que poderá variar, dependendo da composição da pasta cerâmica. Este valor, denomina-se "TCA – teor crítico em água", e segundo Gomes (1988, 2002) é

tecnologicamente importante, porque a secagem rápida dum corpo cerâmico com água superior ao TCA pode proporcionar contracção brusca e, consequentemente, risco de distorção e fendilhamento, pelo que a secagem deverá ser lenta e uniforme. Uma vez atingido o TCA, a secagem pode ser acabada mais rapidamente sem ocasionar quaisquer riscos.

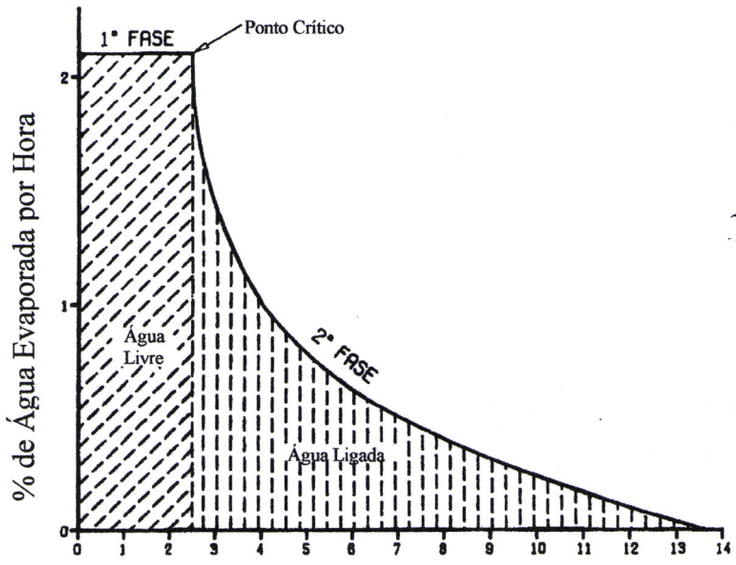


Fig. 65 - Variação do rendimento de secagem em função do tempo
Fonte: Abajo, 2000

Ultrapassado o ponto crítico, o rendimento traduzido pela percentagem de água evaporada por hora, decai rapidamente, entrando-se na segunda fase que, se inicia quando a água deixa de fluir até à superfície, pois já não existe água livre. É então que se dá início à evaporação da água ligada electricamente às partículas, tornando-se o processo tanto mais difícil quanto mais próximas tiverem as moléculas de água da superfície dos cristais argilosos. Por esta razão é que à medida que se avança na secagem do corpo cerâmico, até à secura completa, o rendimento diminui exponencialmente. O intervalo entre o ponto do teor crítico de água (TCA) e a secura total é conhecido pelo período de velocidade decrescente.

Como a humidade do ponto crítico está intimamente relacionada com a água electricamente ligada aos minerais argilosos, quanto mais pura for a argila, maior será a

humidade desse ponto crítico, estando também dependente da natureza dos minerais que constituem a argila.

De facto, minerais argilosos expansivos como os do grupo da Esmectite, levam a fortes retracções das argilas ricas nesses minerais, com valores superiores a 1 %, durante todo o processo de secagem, aumentando a probabilidade do aparecimento de defeitos por fendilhamento. São também as argilas esmectíticas aquelas que rehidratam mais, após a secagem, por adsorção da humidade atmosférica, pois possuem uma excepcional capacidade para fixar as moléculas de água quer à superfície dos seus cristais, quer no seu interior, dando lugar a uma dilatação que pode atingir quatro ou cinco vezes o volume seco.

Argilas ricas em Caulinite, como a "ball-clay" e a "china clay", podem registar uma dilatação na primeira fase da secagem, podendo mesmo a "china clay" sofrer forte expansão, para depois na parte final do processo de secagem se verificar uma retracção. No entanto, esporadicamente, estas argilas podem mesmo apresentar dilatações na parte final da secagem, pois as forças capilares foram totalmente removidas, levando a um afastamento inter-partículas, por acção das suas cargas superficiais que são maioritariamente negativas.

Argilas com minerais argilosos de baixa ordem estrutural, depois de sujeitos a secagem, registam maiores retracções do que as argilas que contêm minerais argilosos de maior ordem estrutural, verificando-se o mesmo para as argilas com menor tamanho das suas partículas e obviamente maior concentração de minerais argilosos.

Posto isto, facilmente se compreende a necessidade de um perfeito conhecimento composicional e textural das matérias-primas, visto ser necessário determinar a quantidade de água a adicionar à pasta e posteriormente a elaboração da curva ideal de secagem. Para isso, as curvas de Bigot permitem relacionar a variação de peso provocada pela perda de água livre ou higroscópica e a variação do comprimento do corpo cerâmico durante a secagem, fornecendo indicações preciosas sobre o ponto crítico de secagem, sobre qual o ciclo de secagem mais apropriado e, ainda, sobre o grau de porosidade, a granularidade e a plasticidade da pasta cerâmica.

Industrialmente a secagem dos corpos cerâmicos pode ser efectuada em meio natural, ou em secadores apropriados, se bem que o primeiro método é cada vez menos usado devido à sua morosidade.

A secagem pode ser efectuada em diferentes tipos de secadores: secadores de câmaras, contínuos, semicontínuos, rápidos e secagem directa sobre vagonas de forno de túnel (Gomes, 2002).

No processo de secagem em câmaras as peças cerâmicas são colocadas em estantes e permanecem estáticas durante todo o processo, sob uma atmosfera controlada. Como as câmaras são independentes, este processo tem a vantagem de se criar ambientes de secagem diferentes em cada uma das câmaras, podendo assim secar-se diferentes tipos de produtos cerâmicos.

Nos secadores contínuos e semicontínuos de contra-corrente (os mais habituais), as peças são colocadas sobre plataformas com rodas, que se deslocam sobre carris montados num túnel. As peças são secas em movimento, e sujeitas a uma corrente de ar que circula em sentido contrário ao do movimento das plataformas.

O ciclo de secagem nos secadores contínuos é mais curto do que em qualquer outro secador, exceptuando os de secagem rápida, devido às variações graduais das condições termohigrométricas entre a entrada e a saída do secador. Assim, para pastas magras e produtos leves, pode-se adoptar um tempo de secagem na ordem das 10 h, enquanto que para pastas gordas e produtos pesados na ordem das 40 – 50 h.

Para uma melhor economia de energia o ar quente que é introduzido no sistema de secagem deverá ser recuperado do forno, por meio de ventiladores que funcionam como geradores do fluxo de ar quente. Assim, o ar ao percorrer o secador vai arrefecendo e enriquecendo em vapor de água, devido ao contacto com os corpos cerâmicos mais frios e húmidos. Este fenómeno cria no início do secador uma zona mais húmida e com baixa temperatura, facto que se torna benéfico pois as peças cerâmicas ao entrarem no secador não sofrem um choque térmico muito grande, nem são sujeitas a um ambiente demasiado seco, sendo por isso um processo gradual, diminuindo a possibilidade do aparecimento de defeitos como fissurações. No entanto, este mecanismo deverá ser perfeitamente controlado, evitando-se uma progressão exagerada da humidade ao longo da galeria, o que acarretaria um aumento no tempo de secagem.

As vagonetas entram em intervalos de tempo precisos e à medida que entra uma no túnel, sai outra vagoneta pela outra extremidade, havendo a necessidade de existir sempre vagonetas de reserva.

Os secadores semicontínuos são semelhantes aos contínuos visto que, à saída de uma vagoneta corresponde uma entrada de outra vagoneta. No entanto, neste sistema de secagem a alimentação não é contínua, principalmente quando se verificam paragens na fábrica, como as que ocorrem nos fins-de-semana, verificando-se nestes casos só saída de vagonetas.

Na secagem directa sobre as vagonetas de forno de túnel, as peças deslocam-se directamente do sector de secagem para o de cozedura, sem interrupções.

Nos secadores rápidos verticais ou horizontais a densidade de carga é menor permitindo que o contacto entre o ar e as peças seja mais eficaz e a secagem se faça de forma mais célere. São secadores especialmente vocacionados para a secagem de produtos porosos, com percentagem de vazios superior a 50 % e destinados a bicozeduras, sendo os tempos de secagem não superiores a 4 ou 5 h. Como será de esperar uma secagem rápida implica uma grande velocidade de evaporação superficial, gradientes de humidade elevados e contracções significativas do produto cerâmico.

Terminada a secagem os corpos cerâmicos poderão não avançar imediatamente para a cozedura, ficando assim sujeitos a rehidratações por adsorção da humidade atmosférica. A humidade de equilíbrio está relacionada com o processo de reabsorção, pelo que à medida que a temperatura desce, aumenta a energia de ligação argila-água e a humidade de equilíbrio aumenta. Este fenómeno implica uma diminuição da resistência mecânica e um aumento de volume do corpo cerâmico, provocando fissuração e fendilhamento das peças, o que pode levar a graves prejuízos económicos.

Assim, argilas esmectíticas e ilíticas-esmectíticas são muito mais sensíveis a estes reajustes do que argilas ricas em Caulinite, observando-se para as duas primeiras maiores oscilações volumétricas, quer durante a fase de secagem, quer no período pós-secagem. No entanto, são aquelas que normalmente apresentam maiores valores de resistência mecânica à flexão em seco, porém o tempo que medeia entre a secagem e a cozedura deverá ser mínimo, caso contrário haverá forte rehidratação com as consequências atrás referidas.

Segundo Abajo (2000), perdas da resistência na ordem de 60 a 70 % da resistência mecânica em seco, com uma rehidratação em atmosfera com 100 % de humidade relativa, à temperatura de 20 ºC, durante 1 dia, podem considerar-se normais. Perdas entre 40 e 60% são características de argilas magras, com alta porosidade, não se antevendo problemas. Decaimentos de 80 % na resistência mecânica, revelam uma argila muito plástica e de

baixa porosidade, prevendo-se graves problemas na secagem, sendo aconselhável a adição de um desengordurante, ou de uma matéria-prima inerte, como é o caso da areia.

7.3. Cozedura

7.3.1. Transformações Térmicas dos Minerais

A cozedura é o processo final da produção do corpo cerâmico, durante o qual este adquire definitivamente as suas características e propriedades devidamente adequadas aos fins a que se destina.

Sendo assim, uma pasta cerâmica será sujeita a uma gama de temperaturas de cozedura, mais apropriada às matérias-primas que a constituem e às propriedades finais desejadas do produto cerâmico.

Graças à diversidade de matérias-primas e produtos cerâmicos, as cozeduras podem ocorrer num intervalo de temperaturas bastante abrangente, iniciando-se após a secagem até 1450 ºC, dependendo a temperatura máxima do produto a fabricar, tijolo, telha, mosaico e louça (faiança e porcelana).

Durante a cozedura os componentes minerais dos corpos cerâmicos, para determinadas temperaturas, sofrem modificações estruturais ocasionando retracções ou expansões volumétricas dos corpos, estruturas que muitas vezes colapsam e, para temperaturas relativamente elevadas, podem desenvolver-se as chamadas fases cristalinas de alta temperatura, tais como, Metacaulinite, Metailite, Mulite, Cristobalite, Tridimite, Espinela, Wustite, Enstatite, Forsterite, Failite, Diópsido, Wollastonite, Leucite, Anortite, Gehlenite, Cordierite, etc., assim como vidro (Gomes, 2002).

Ainda, segundo o mesmo autor, os produtos cerâmicos de construção, tais como a telha, o tijolo, a abobadilha e o mosaico de revestimento e pavimento extrudido, são cozidos a temperaturas que vão até 850 ºC e 900 ºC, optando-se por um patamar de cozedura relativamente pequeno a estas temperaturas, formando-se a Metailite e Metaesmectite, e evitando assim a transformação de alguns grupos OH estruturais em vapor de água e o colapso total de estruturas cristalinas da Ilite e Esmectite.

Os minerais argilosos vão sofrendo diferentes modificações estruturais e químicas à medida que vai progredindo o aquecimento, levando a que as peças cerâmicas apresentem diferentes comportamentos. Também, os minerais não argilosos sofrem algumas modificações, que se reflectem nos corpos cerâmicos. Assim, minerais como a Calcite e a Dolomite constantes da formulação de uma pasta cerâmica, promovem o aumento da porosidade e a redução da retracção. Os Feldspatos, apresentam comportamento distinto, consoante a temperatura; para temperaturas relativamente baixas, proporcionam a formação de fase líquida, permitindo o aumento da compacidade do corpo cerâmico, reduzindo assim a absorção de água e a retracção linear; para altas temperaturas dá-se um incremento da retracção. O quartzo é um mineral inerte que funciona como desengordurante para pastas muito gordas evitando retracções excessivas.

As reacções que se desenvolvem a baixa temperatura, até 300 ºC, envolvem particularmente os minerais argilosos, desencadeando-se a libertação de água zeolítica ou absorvida que se encontra a solvatar certos catiões existentes nos espaços entre camadas estruturais. Este efeito faz-se sentir com maior intensidade em minerais argilosos como as Esmectites, Vermiculites e interestratificados do tipo Ilite-Esmectite e Ilite-Vermiculite, onde se processa o colapso dos espaços intercamadas, levando a uma diminuição do espaçamento basal de 14 Å para 10 Å, espaçamento este comum aos minerais argilosos não expansivos, com arranjo de camadas do tipo 2:1. A redução do espaçamento basal, estando dependente do grau de solvatação dos catiões existentes nos espaços intercamadas, verificar-se-á a temperaturas tanto maiores quanto maior for esse grau de solvatação.

Entre 300 ºC e 750 ºC desenrolam-se reacções de desidroxilação (por exemplo de hidróxidos de ferro e de minerais argilosos), estando dependentes da presença de vapor (mesmo a baixas pressões), do tamanho e empacotamento das partículas (Coroado, 2000).

Argilas cauliníticas proporcionam aumentos da resistência mecânica quando aquecidas até 500ºC, graças à eliminação da água higroscópica. No entanto, essa resistência decai até atingir um mínimo entre 550 ºC e 600 ºC, devendo-se o facto à destruição de ligações químicas por efeito da desidroxilação, com o consequente colapso da estrutura da Caulinite. A partir destas temperaturas, a resistência volta a subir devido à redução da porosidade.

A Metacaulinite formada, apresenta forte desordem estrutural, podendo por isso ser considerada como uma substância amorfa. No entanto, esta interpretação deverá ser feita

com algumas reservas, visto os cristais de Metacaulinite manterem a forma hexagonal própria dos cristais de Caulinite para temperaturas acima dos 600 ºC. A desidratação dá-se por terminada por volta dos 800 ºC e pelo facto da Metacaulinite apresentar uma superfície específica superior à Caulinite, tem maior apetência à absorção de humidade. Este facto, torna-se particularmente preocupante, quando peças de cerâmica estrutural possuem fases amorfas, ou com alguma desordem estrutural, como a Metacaulinite, pois a sua capacidade de absorção é de tal forma grande que se pode fazer sentir passado longos períodos de tempo, mesmo depois da sua aplicação em obra, podendo causar imperfeições por empolamentos dos tijolos, ou em mosaicos de pavimento ou de revestimento.

Posto isto, é fundamental que durante a cozedura se criem condições de temperatura e tempo de cozedura, para que se formem novas fases cristalinas a partir das amorfas, conseguindo-se assim, um produto mais estável.

No caso particular da Metacaulinite, quando sujeita a temperaturas por volta dos 900 ºC, ela transforma-se em Espinela.

No caso de argilas ilíticas entre a temperatura ambiente e 200 ºC dá-se a eliminação da água higroscópica, entre 400 ºC e 540 ºC dá-se a libertação da água de cristalização, que se mantém até à temperatura de fusão. Nestas argilas verifica-se um máximo de resistência a 550 ºC e um mínimo entre 600 ºC e 650 ºC, sendo as razões, as mesmas que as indicadas para o caso das argilas cauliníticas.

O comportamento da Montmorilonite é um tanto semelhante ao da Ilite, sendo mais acentuada a evaporação da água retida nos espaços entre camadas estruturais, entre 150 e 250 ºC.

Entretanto, processa-se a combustão da matéria orgânica, a eliminação da maior parte da água estrutural e a oxidação dos sulfuretos, sensivelmente entre 400 ºC e 600ºC. As argilas ricas em matéria orgânica, podem conter quantidades apreciáveis de sulfuretos de ferro sob as formas de Pirite ou Marcassite e, como o carbono é mais reactivo do que o enxofre em contacto com o oxigénio, a oxidação das Pirites passando a Goethite ou Hematite, normalmente, só tem início depois da completa oxidação da matéria orgânica.

A variação de volume depende do mineral ou minerais argilosos constituintes das pastas, verificando-se por exemplo para a Caulinite uma retracção apreciável enquanto que, para a Ilite, se regista uma expansão.

A elasticidade de um corpo cerâmico vai diminuindo à medida que a temperatura sobe, até se atingir um intervalo entre 550 ºC e 650 ºC no qual a elasticidade alcança os valores mais baixos e onde a peça apresenta maior fragilidade. A partir de 650 ºC o corpo cerâmico deixa de se comportar como um corpo elástico e passa a comportar-se como um corpo plástico, aumentando a sua resistência mecânica.

A 573 ºC dá-se uma transformação ou inversão do Quartzo α para Quartzo β, com consequente aumento repentino de volume. O Quartzo a temperaturas mais elevadas volta a sofrer variações volumétricas, salientando-se a inversão para Tridimite α a 870 ºC, e para Cristobalite β a 1470 ºC.

A formação de novos silicatos inicia-se a cerca de a 700 ºC.

A decomposição dos carbonatos ocorre num intervalo de temperaturas entre 400 ºC e 900 ºC podendo, no entanto, a decomposição não ser completa, levando a que a recombinação entre o óxido de cálcio (CaO) formado e a sílica não seja total, pelo que a parte não combinada do CaO pode-se transformar em hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, responsável pelo ligeiro aumento de volume do corpo cerâmico e pela diminuição da coesão intergranular.

A 980 ºC dá-se início à formação da fase Espinela com a consequente contracção do corpo cerâmico e diminuição de porosidade, iniciando-se então a sinterização (Ferraz, 2004).

Entre 900 ºC e 1000 ºC dá-se a formação de Mulite ($Al_2O_3.SiO_2$) primária (criptocristalina), graças aos altos teores em alumínio existente não só na composição dos Feldspatos, mas também dos Filossilicatos.

A 1050 ºC a Ilite começa a vitrificar, facto que juntamente com a formação de Mulite permite um rápido aumento da resistência mecânica.

A 1050 ºC é iniciada a formação da fase líquida a partir da fusão do Feldspato, verificando-se o crescimento da Mulite e prosseguindo a contracção do corpo cerâmico. O aumento da fase líquida, bem como o crescimento dos cristais de Mulite, a par da dissolução do Quartzo, ocorre por volta de 1200 ºC, continuando o corpo cerâmico a contrair-se, promovendo a formação da fase líquida e o consequente encerramento dos poros nele existentes.

A 1250 ºC dá-se a cristalização secundária da Mulite, ocorrendo a vitrificção do corpo cerâmico, sendo a porosidade mínima.

A sinterização é o último estágio da cozedura podendo desenrolar-se na presença ou não de uma fase líquida, cujo fim será levar os corpos cerâmicos a um estado de máxima compactação, ou de porosidade nula, reflectindo-se nas propriedades físicas dos corpos cerâmicos, tais como a resistência mecânica, a resistência ao choque térmico, expansão por humidade, entre outros.

A subida da temperatura promove a remoção dos grupos hidroxilos (OH), primeiro os localizados nas zonas mais externas das partículas, seguindo-se a remoção dos grupos (OH) mais internos, permitindo assim o contacto entre os grãos e a formação de ligações Si-O-Si (Tschapec, 1952, *in* Coroado, 2000).

Numa primeira etapa, a sinterização promove a união e a reorientação das partículas, dando-se a fusão das capas superficiais de alguns grãos, permitindo a quebra das ligações do material fundido entre as partículas. Estes fenómenos, juntamente com as pressões desenvolvidas por capilaridade, o grau de solubilização da fase sólida na fase líquida, a viscosidade da fase líquida e a distribuição dimensional do grão são responsáveis pelo rápido adensamento verificado. Não se verificam reacções entre as duas fases presentes no corpo cerâmico.

Relativamente ao tamanho do grão, quanto menor for, menor será também a temperatura de início da gresificação, visto haver um maior contacto entre as partículas, facto que aumenta a retracção linear, devido ao preenchimento de vazios criados no início da fase vítrea.

A temperatura para a qual a absorção de água é nula ou quase nula é denominada temperatura de gresificação ou de vitrificação (considera-se vitrificação quando a sinterização tem lugar na presença de fase líquida), diminuindo o valor à medida que as matérias-primas enriquecem em elementos alcalinos e alcalino-terrosos que actuam como fundentes (Gomes, 2002).

Na segunda etapa, denominada solução / precipitação, ou fusão / recristalização, dá-se uma solubilização mais acentuada nos pontos de contacto entre as partículas, intensificando-se a transferência de matéria e aproximando o centro das partículas em contacto. Por este facto, desenvolve-se continuamente a densificação do corpo cerâmico. Nesta etapa verifica-se a dissolução da fase sólida e a reacção com a fase líquida.

Ao nível macroscópico, esta fase é caracterizada por uma acentuada retracção que alcança quase o valor final de todo o processo, reduzindo fortemente a porosidade aberta e aumentando a densidade aparente do material.

A densificação ocorrida leva a uma redução da superfície específica das partículas, implicando uma diminuição na sua capacidade de adsorção.

Na terceira etapa, ocorre a formação do esqueleto sólido, verificando-se um aumento do contacto entre as partículas e o seu crescimento, sem fase líquida entre elas, ocorrendo transferência de material entre a fase sólida, continuando o adensamento da estrutura, mas a um ritmo inferior ao que ocorre nos estágios anteriores, sendo um processo semelhante à sinterização no estado sólido.

Neste estágio a sinterização diminui, os poros tendem a tomar uma forma esférica, perdendo o seu carácter contínuo e o aumento da retracção faz-se de forma muito menos marcante que nas outras etapas.

O processo de arrefecimento também deve ser cuidadosamente estudado, pois também aqui poderão surgir defeitos nas peças cerâmicas.

Durante o arrefecimento a partir da temperatura de cozedura, a piroplasticidade da peça vai diminuindo progressivamente ao mesmo tempo que aumenta a sua resistência mecânica. No entanto, a perda de plasticidade é mais rápida do que o aumento da resistência, daí que as peças sejam particularmente sensíveis a tensões que surjam durante o arrefecimento.

A temperatura de 573 ºC, para a qual se verificam alterações estruturais do Quartzo, é muito mais importante no arrefecimento do que no aquecimento. Assim, se o arrefecimento for brusco, ao passar os 573 ºC, a contracção é de tal forma violenta que as forças de coesão não são capazes de resistir aos esforços de tracção, provocando-se a fractura das peças. De qualquer forma, pode-se adoptar um arrefecimento rápido depois do último queimador, até se atingir a temperatura aproximada de 650 ºC, registando-se então um arrefecimento lento até à temperatura de 500 ºC.

7.3.2. Forno-túnel e Curva de Cozedura

A optimização do processo de cozedura e a determinação da curva ideal de aquecimento, passa pelo conhecimento pormenorizado das características da pasta cerâmica e da sua composição mineralógica.

Sendo a cozedura um processo térmico, para se conseguir um produto de alta qualidade, deve-se optimizar a uniformização da temperatura, quer no aquecimento, quer no arrefecimento, a permuta de calor homogénea de todas as superfícies internas e externas do corpo cerâmico com o ambiente do forno e a distribuição das peças deve ser tal que se obtenha uma baixa densidade de carga. Estes factores são fundamentais para se conseguir ciclos de cozedura rápidos, garantindo uma elevada qualidade no produto acabado.

Tal como na secagem, os materiais durante a cozedura são sujeitos a tensões de tracção, produzidas pelas variações de volume que ocorrem na peça durante o processo e que são função da composição mineralógica da argila. É importante realçar que as transformações descritas anteriormente dizem respeito a materiais puros, mas as argilas e, particularmente, as pastas cerâmicas, são uma mistura de minerais, levando a que as reacções que ocorrem são função das quantidades relativas desses minerais.

Conhecendo a resistência e a elasticidade do corpo cerâmico às diversas temperaturas prevalecentes durante a cozedura, poder-se-á programar uma curva de cozedura (engloba o aquecimento, o arrefecimento e o tempo de permanência das peças nos vários sectores do forno), para que as tensões criadas sejam sempre inferiores à resistência das peças. Na parte superior da Figura 66, está representado um forno túnel de fogo fixo, com os seus sectores e na parte inferior a respectiva curva de cozedura. À introdução de uma vagona, com as peças cerâmicas empilhadas, corresponde a saída de outra, percorrendo assim lentamente todo o comprimento do forno. A velocidade das vagonas no túnel define o tempo de permanência do produto cerâmico em ambientes caracterizados por determinados intervalos de temperatura.

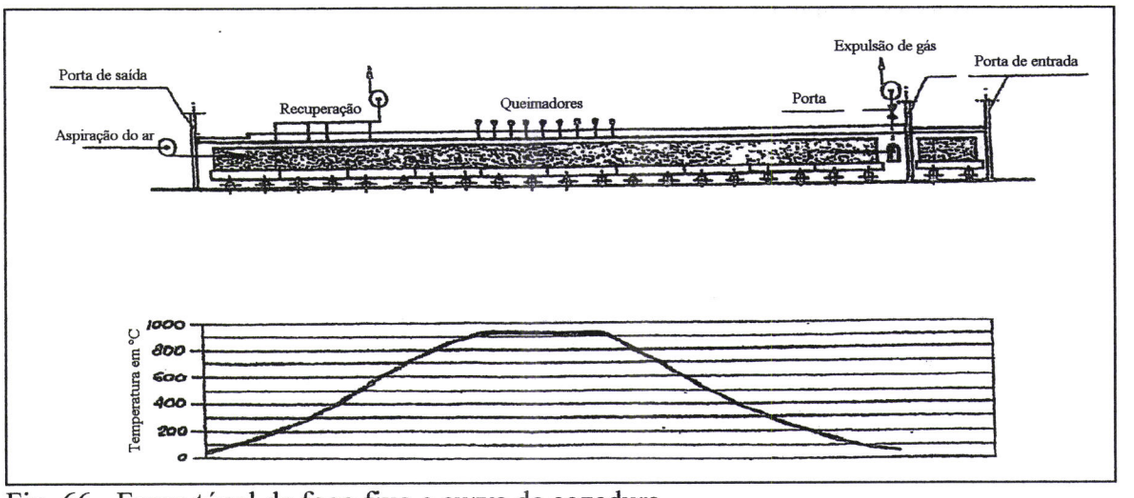


Fig. 66 - Forno túnel de fogo fixo e curva de cozedura
Fonte: Facincani, 1993

A cozedura pode efectuar-se em diferentes tipos de fornos, estando a sua escolha dependente do tipo de produção e da própria configuração da instalação fabril. Efectivamente, a cozedura pode processar-se em fornos intermitentes, ou em fornos contínuos, sendo os segundos mais vulgares, também denominados fornos de túnel, nos quais é possível considerar três zonas:

1- Zona de aquecimento na parte inicial do forno, onde as peças cerâmicas têm um aquecimento gradual desde a temperatura ambiente até 500 ou 700 °C, de forma a que não sofram um choque térmico ao entrar na zona de cozedura franca, levando à sua fissuração ou quebra. Nesta zona, o aumento da temperatura é conseguido com o aproveitamento dos gases da combustão do combustível com temperaturas entre 100 e 150 °C que, antes de serem exauridos para o exterior através de uma chaminé com o auxílio de um ventilador, passam por esta zona. É frequente, ainda, neste sector, a instalação de recirculadores de gases, promovendo assim a circulação dos mesmos, para que toda a carga seja aquecida uniformemente.

2- Zona de cozedura situada na parte central do forno, onde se introduz o combustível através de queimadores localizados na parte superior e/ou lateral do forno. O fluxo de ar verificado ao longo do túnel recebe o calor proveniente da combustão, nos intervalos existentes entre as pilhas de material cerâmico mantendo assim uma certa uniformidade de temperatura.

A grande maioria das fábricas de cerâmica estrutural, particularmente aquelas com maiores produções, utiliza o gás como combustível. Num menor número de fábricas é

utilizado o fuel-óleo, combustíveis sólidos e nalguns casos combinações de combustíveis, tais como fuel + coque, combustíveis sólidos + (coque / fuel / óleo reciclado) e gás natural + (coque / fuel / combustíveis sólidos) (Amaral, 2005).

A mudança gradual do fuel-óleo para o gás que se tem verificado nas empresas tem a ver com questões de abastecimento, transporte, distribuição, simplicidade da combustão e sua regulação, e pela ausência de enxofre que evita problemas ambientais.

O fuel-óleo é rico em carbono e contém pequenas quantidades de hidrogénio, pelo que se forma vapor que, no entanto, não modifica a atmosfera da combustão. O enxofre (2 – 4 %) presente no fuel-óleo, é bastante nocivo, visto ser uma fonte de contaminação altamente corrosiva, podendo causar eflorescências e descolorações no produto acabado, para além de constituir um nocivo poluente atmosférico.

Os queimadores podem ser colocados na abóboda e nas paredes laterais do túnel, e atendendo ao modo de introdução de combustível, ele pode ser efectuado por injecção somente de combustível, ou por gasificação quando ocorre alimentação de combustível e ar. Nesta última modalidade o ar sai com uma velocidade da ordem de 50-60 m/s, misturando-se com o fuel-óleo, provocando grande turbulência, fornecendo oxigénio e originando uma chama quase invisível. A quantidade de fuel-óleo e ar injectados são devidamente controlados em função das temperaturas estabelecidas para a cozedura. Sensores de temperatura (termopares) colocados estrategicamente no forno enviam uma informação sobre a temperatura reinante a um dispositivo de regulação (pirómetro), que por comparação com o valor de temperatura programado, permite controlar electricamente a introdução de mais ou menos combustível.

Na cozedura quando utilizado o gás como combustível, este provém de um circuito de alimentação, constituído por uma central de descompressão ligada à rede externa e que distribui o gás à instalação com uma pressão mais baixa. Quer a distribuição, quer a regulação dos queimadores é muito semelhante aos queimadores utilizados no sistema fuel-óleo.

O calor libertado na cozedura, é recuperado e insuflado através de uma conduta com o auxílio de ventiladores para o secador.

Actualmente, fornos-túnel de cozedura rápida ou semi-rápida, possuem queimadores dispostos lateralmente, na parte superior e por baixo da carga, estando desalinhados entre si, permitindo uma turbulência transversal e criando uma circulação de

gases de exaustão, em contracorrente helicoidal, através do canal de cozedura (Ronchetti, 2005).

3- Zona de arrefecimento que tem início após a passagem do último queimador, na qual se verifica uma diminuição controlada da temperatura até à saída do forno.

Durante o arrefecimento, a temperatura de 573 °C, à qual se dá a transformação do Quartzo β em Quartzo α, com consequente alteração de volume, é um ponto extremamente sensível da curva de temperatura, pelo que o fluxo longitudinal deve ser reduzido ao mínimo, tendo em atenção o tipo e as dimensões dos corpos cerâmicos e o comportamento das matérias-primas. A redução do fluxo permite diminuir as diferenças de temperatura e os intercâmbios de calor entre o gás e as peças.

O movimento dos gases faz-se ao longo de todo o túnel, com o auxílio de ventiladores. A zona da entrada do forno, deverá possuir um ventilador de aspiração de fumos que cria uma depressão e uma corrente de ar no interior do forno, contrária ao movimento das vagonas, aproveitando assim o calor da zona de cozedura para se proceder ao aumento da temperatura na zona de aquecimento, evitando-se também a deslocação de ar quente para a zona de arrefecimento. Este fluxo circula entre as pilhas e as paredes do túnel, entre as próprias pilhas e através dos corpos cerâmicos, sendo a intensidade do fluxo dependente da dimensão dos canais por onde passa, pelo que a quantidade de calor transportado pelo fluxo de ar longitudinal, está intimamente relacionada com a quantidade de corpos cerâmicos existentes dentro do túnel.

A depressão criada dentro do túnel, faz com que o ar exterior ao forno penetre através dos poros e fissuras existentes nas paredes. Trata-se de um ar parasita, pois absorve o calor dos gases quentes existentes dentro do túnel, reduz a temperatura, diminui os intercâmbios térmicos, aumenta a velocidade e a quantidade do fluxo longitudinal e causa uma estratificação da temperatura. Este ar também penetra pela porta de entrada do forno, devido à pouca estanquecidade existente, no entanto, não afecta os intercâmbios térmicos, pois é imediatamente expulso pelo ventilador, de qualquer forma contribui para o aumento dos fumos libertados.

Pelo exposto, para o perfeito conhecimento do funcionamento de um forno é necessário controlar o traçado das curvas de pressões ou depressões internas, com vista a uma avaliação aproximada dos fluxos longitudinais nas várias zonas, dos intercâmbios de gases entre a galeria e o ambiente (conhecendo-se a permeabilidade das paredes) e para

conhecer se o sentido do fluxo da massa gasosa é orientado total ou parcialmente até à chaminé (Facincani, 1993).

Para além do ventilador de aspiração de fumos, existem outros ventiladores com funções específicas. O ventilador de recuperação, localizado na zona de arrefecimento, faz com que os gases avancem na direcção da marcha das vagonas, permitindo assim a recuperação do calor para o secador e a manutenção da curva de arrefecimento desejada.

Os ventiladores de contrapressão, têm como função injectar ar dentro do forno. Para se obterem boas condições de cozedura, a pressão no último queimador deverá ser zero, separando-se assim os gases de combustão do ar de admissão. A regulação do ventilador de contrapressão tem em conta a posição desejada para o ponto zero, entre pressão e depressão.

Terminada a cozedura e o arrefecimento das peças, estas são embaladas em "paletes" e armazenadas até à sua expedição, sendo posteriormente transportadas e colocadas em obra.

7.4. Defeitos dos Corpos Cerâmicos

Os defeitos nos corpos cerâmicos podem ser particularmente gravosos, pelo facto de nalguns casos, só poderem ser detectados depois do processo estar terminado, e muitas das vezes depois de aplicados em obra, implicando prejuízos económicos avultados.

Alguns dos defeitos podem surgir devido a uma preparação da matéria-prima deficiente ou não adequada. A homogeneização e o grau de compactação ou densificação conseguidos durante a extrusão são determinantes na resposta do corpo cerâmico nas fases seguintes do processo cerâmico. As diferenças de compactação produzem tensões durante a secagem e a cozedura que se reflectem nas mudanças de volume verificadas durante essas fases. Assim, na secagem e durante a cozedura até 800 °C podem verificar-se maiores contracções nas zonas menos compactadas da peça cerâmica, dando origem a fissuração ou nucleação de fissuras. Para temperaturas superiores a 800 °C observam-se contracções maiores quanto mais compactado estiver o material, pelo facto da interacção entre partículas durante a sinterização ser incrementada quanto mais próximas elas estiverem

entre si. As tensões criadas a estas temperaturas são responsáveis pela deformação do corpo cerâmico, podendo ainda incrementar a fissuração iniciada nas duas fases anteriores.

O Quartzo é um mineral fortemente condicionante da perfeição de peças cerâmicas quando está presente em quantidade significativa, o que sucede com alguma frequência no caso da cerâmica estrutural. Como já foi abordado, aquecimentos e/ou arrefecimentos bruscos por volta de 573 ºC, temperatura a qual se verifica a inversão estrutural do Quartzo, podem provocar fractura parcial ou completa dos corpos cerâmicos.

Assim, a fissuração que surge nas peças cerâmicas, pode estar relacionada com a velocidade de aquecimento e arrefecimento. Um aumento demasiado brusco da temperatura entre 450 ºC e 650 ºC, quando se verificam diferenças de dilatação entre o núcleo e a periferia dos corpos cerâmicos pode provocar gretas no meio das faces dos tijolos (Figura 67 - a), apresentando-se mais abertas no centro das peças. Durante a cozedura, as gretas que se formam têm a ver com as contracções verificadas, evoluindo preferencialmente nas arestas das peças (Figura 67 - b).

As fissuras criadas durante o aquecimento apresentam características diferentes das que surgem no arrefecimento. As descontinuidades que surgem na superfície dos corpos cerâmicos, quando aumenta a temperatura, normalmente, possuem bordos ásperos, dentados, devido aos grãos de areia ou outros materiais não plásticos que possam figurar na pasta. Apresentam ainda uma coloração mais escura ou vermelho vivo.

As fissuras verificadas durante o arrefecimento apresentam bordos mais lisos e mais brilhantes que os anteriores e os materiais não plásticos encontram-se completamente partidos.

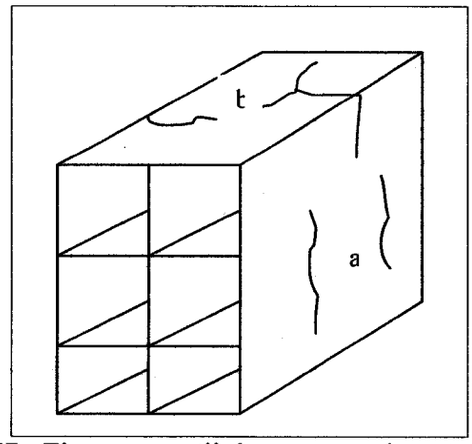


Fig. 67 - Fissuras em tijolo por aquecimento brusco

Entre as medidas mitigadoras destes defeitos contam-se as seguintes: substituição da areia como desengordurante, por chamote, escórias de alto forno ou ainda cinzas volantes; aquecimento rápido até 500 °C; arrefecimento rápido após o último queimador até à temperatura de 650 °C; espaço anelar reduzido entre as paredes do forno e a carga, evitando-se assim um arrefecimento mais rápido do fluxo longitudinal; e, finalmente, pilhas menos densas, levando a que não haja grandes diferenças de temperatura ao longo de toda a carga e até mesmo em cada peça individualmente.

Se o material ao ser introduzido no forno se apresentar húmido e frio, a humidade e os vapores ácidos existentes nos gases que nele circulam podem condensar-se à superfície das peças, penetrando nelas, enfraquecendo toda a estrutura, baixando a resistência mecânica e favorecendo o aparecimento de microfissuras superficiais, quando as peças entram na zona de cozedura.

Em situações extremas, quando não ocorre a libertação de água residual durante a secagem e de água de cristalização entre os 400 e 600 °C, ela fica aprisionada dentro do corpo cerâmico, podendo ocorrer desagregação da peça, ficando vulgarmente conhecido por descasque em peças vidradas.

A decomposição dos carbonatos poderá dar lugar à formação de nódulos de óxido de cálcio (CaO) que provocam as chamadas eclosões carbonatadas, uma vez que os ditos nódulos, por rehidratação originam hidróxido de cálcio, com consequentes aumentos de volume e perda de coesão das partículas dos corpos cerâmicos.

A combustão da matéria orgânica cria zonas de alta pressão pela produção localizada de gases, podendo causar empolamentos e deformações devido ao comportamento semi-plástico (piroplástico) e, se a cristalização se iniciar antes da combustão total, pode impermeabilizar as superfícies das peças. É frequente nestes casos observar-se uma coloração negra no interior das peças, a que se dá o nome de "coração negro", provocado pela oxidação do carbono pelo Fe_2O_3, que é reduzido a óxido ferroso (Fe_3O_4 e FeO).

A presença exagerada de Pirite, Gesso e outros sulfatos nas matérias-primas faz com que por decomposição destes minerais se formem vapores ácidos, tais como SO_2, SO_3 e H_2SO_4, que são expelidos nos fumos. No entanto, se a temperatura dos fumos não for superior a 150 °C, pode ocorrer precipitação de ácido sulfúrico na superfície das peças. Se por sua vez a matéria-prima contiver CaO, este reagirá com o H_2SO_4 precipitado, dando

origem a eflorescências que se manifestam por uma pigmentação branca de sulfato de cálcio, que surge nas superfícies expostas dos corpos cerâmicos.

O efeito da presença destes ácidos não se fica por estas manifestações, podendo ainda reagir com o Fe e o Mn existente nas pastas cerâmicas, dando lugar a sulfatos que se manifestam também pelo aparecimento de manchas de cor castanha escura na superfície das peças.

Medidas mitigadoras destes defeitos passam por reduzir ao máximo a humidade existente nas peças antes da entrada no forno, não devendo esta ser superior a 3 %, contribuindo para isso uma secagem até 200 – 250 ºC (Abajo, 2000) e uma redução do ar parasita que entra no forno.

De qualquer forma, todos estes defeitos podem ser fortemente reduzidos e até eliminados, com a diminuição do grão das partículas, bastando para isso realizar-se moagens mais finas (< 200 μm). Este procedimento fará com que as reacções se desencadeiem mais cedo, a eliminação dos gases far-se-á de forma mais rápida e, o óxido de cálcio tem tempo para se combinar com a sílica livre dando lugar à formação de silicatos de cálcio.

Se, durante a fase de preparação se realizar um corte a 124 μm, a maior parte dos grânulos de Pirite, matéria orgânica e Quartzo são eliminados ou muito reduzidos, obtendo-se uma matéria-prima de qualidade que proporciona peças acabadas mais uniformes e resistentes.

Capítulo 8

Caracterização e Comportamento Cerâmico dos Materiais Ensaiados

8.1. Caracterização Física e Química

8.1.1. Granularidade e Granulometria

Segundo Gomes (2002) a argila é entre os produtos geológicos o que se caracteriza por possuir granularidade mais fina, uma vez que os seus minerais essenciais, os minerais argilosos, têm em regra, diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) < 2 μm.

Na análise granulométrica das matérias-primas argilosas utilizadas nos ensaios tecnológicos, optou-se pelos métodos da peneiração húmida e da sedimentação, obedecendo à Lei de Stokes e ao procedimento constante na Especificação do LNEC E 196 – 1966.

Assim, a granulometria foi avaliada nas amostras moídas e, na fracção inferior a 2mm, pois é esta que, correntemente, é utilizada na indústria da cerâmica estrutural.

Como foi referido no Capítulo 6 dedicado às metodologias, a análise granulométrica foi realizada em duas fases distintas: 1) peneiração via húmida da fracção > 75 μm, recorrendo-se a um conjunto de peneiros ASTM, dispostos por ordem decrescente de abertura de malha: 2,00 mm (nº 10), 0,841 mm (nº 20), 0,420 mm (nº 40), 0,250 mm (nº 60), 0,105 mm (nº 140) e 0,075 mm (nº 200); 2) sedimentação segundo a Lei de Stokes na fracção inferior a 75 μm.

Daí resultaram dois tipos de cálculos e respectivas curvas granulométricas:

- para os diâmetros esféricos equivalentes, expressos em mm, obtidos só na sedimentação;

- para o conjunto de resultados obtidos na sedimentação e na peneiração por via húmida, igualmente expressos em mm.

Nesta secção far-se-á somente a apresentação das percentagens passadas acumuladas e respectiva curva granulométrica, envolvendo os resultados obtidos na peneiração por via húmida e na sedimentação.

Das curvas granulométricas obtidas e, com vista à representação no Diagrama de Winkler, retiraram-se os seguintes parâmetros:

- Teor da fracção inferior a 2 μm, pois trata-se de um valor que determina a quantidade da componente argilosa de uma determinada matéria-prima, sendo por isso fortemente condicionante do seu comportamento durante todo o processo cerâmico, influenciando a trabalhabilidade, a afinidade com a água, a retracção quer na secagem, quer na cozedura, a resistência mecânica nos diferentes estágios e a porosidade do corpo cerâmico;

- Teor da fracção compreendida entre 2 μm e 20 μm;

- Teor da fracção superior a 20 μm.

Das curvas granulométricas retiraram-se ainda o valor correspondente a D_{50}, por se tratar de um parâmetro de referência que define a granularidade de um solo, ou, no caso vertente de uma determinada matéria-prima argilosa com interesse cerâmico. D_{50}, representa o diâmetro equivalente correspondente a 50 % do material inferior à dimensão das partículas obtida na abcissa do ponto cuja ordenada é 50 %.

No Quadro XXVIII, constam os diâmetros esféricos equivalentes e as respectivas percentagens acumuladas passadas, para cada uma das amostras analisadas. Abaixo de 0,075 mm e, para simplificação, os valores obtidos na sedimentação encontram-se agrupados em intervalos correspondentes aos tempos em que se efectuaram as leituras. Assim, as leituras efectuadas nas diferentes amostras, no 1° minuto, encontram-se agrupadas no primeiro intervalo (0,0469 – 0,0577); correspondendo os restantes intervalos às leituras efectuadas, respectivamente aos 2, 5, 15, 30, 60, 250, 1440 e 2880 minutos.

Na Figura 68 estão representadas as curvas granulométricas correspondentes a cada uma das amostras que foram submetidas aos ensaios tecnológicos.

Quadro XXVIII - Percentagens passadas acumuladas, relativamente aos diâmetros esféricos equivalentes considerados nas amostras analisadas

D(mm)	% Passada Acumulada								
	A1	**A1A0**	**A5**	**A10**	**A16**	**A112**	**A117**	**A118**	**A120**
2,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00
0,85	74,17	95,05	96,69	99,72		99,05	93,71	99,94	90,97
0,5	-	-	-	-	100,00	-	-	-	-
0,425	67,84	91,71	92,14	76,52	55,33	98,89	83,63	94,13	81,77
0,25	63,20	88,31	79,66	32,36	38,90	98,53	78,27	32,36	75,92
0,106	56,85	82,30	63,95	16,35	26,19	93,92	76,93	17,64	68,08
0,075	54,22	79,65	59,81	15,73	23,48	91,39	75,39	8,68	65,19
0,0469 – 0,0577	41,19	70,81	49,15	14,53	19,13	81,97	66,49	3,05	56,79
0,0332 – 0,0408	34,66	57,40	40,46	14,53	15,97	78,45	60,83	3,05	56,79
0,0216 – 0,0258	31,40	54,04	36,12	14,20	15,18	74,94	57,68	3,05	47,10
0,0126 – 0,0150	24,87	47,34	31,78	13,87	10,92	67,91	54,53	3,05	43,87
0,0090 – 0,0108	18,34	43,32	19,62	13,87	9,34	58,07	51,38	1,46	40,64
0,0065 – 0,0077	18,34	37,28	15,28	14,20	8,55	47,52	48,55	1,46	34,18
0,0033 – 0,0038	14,42	-	10,94	-	6,19	40,49	-	-	27,72
0,0014 – 0,0016	7,57	23,20	5,73	12,23	4,45	22,21	29,66	1,46	18,03
0,0010 – 0,0012	4,31	23,20	1,39	12,23	2,87	18,70	26,51	1,46	8,33

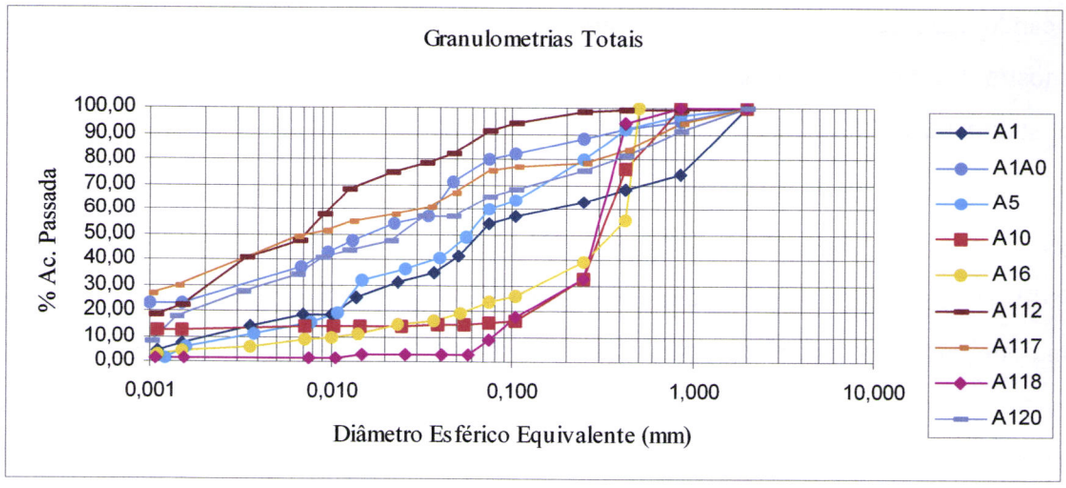


Fig. 68 - Curvas granulométricas das amostras estudadas e ensaiadas

Da análise da distribuição granulométrica da amostra A1, correspondente a uma marga vermelha, dolomítica, datada do Hetangiano – Retiano, conclui-se que esta se apresenta bem graduada ou classificada, estando nela representadas todas as fracções granulométricas, inferiores a 2 mm, sendo expressa por uma curva granulométrica extensa. A fracção < 2 μm revela uma participação de 10 % de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) inferior a 2 μm.

A fracção entre 2 μm e 20 μm compreende cerca de 18 % do total das partículas e a fracção de grão superior a 20 μm compreende cerca de 72 % do total das partículas.

Por observação do gráfico constata-se que o valor de D_{50} revela que a amostra possui 50 % das partículas de diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) inferiores a 60 μm, indicando uma granularidade grosseira, comparativamente a valores de referência para argilas gordas que, são constituídas por mais de 50 % das partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) inferior a 2 μm.

A amostra A1A0, constituída por marga com os dois tipos de tonalidades, referenciadas por A1 (marga vermelha, marcadamente dolomítica) e A0 (marga cinzenta), sendo predominante o tipo de marga referenciado por A1; apresenta, à semelhança da amostra A1, uma distribuição granulométrica reveladora dum material bem graduado, patente na extensão da curva.

A fracção argila, isto é, de d.e.e. < 2 μm, contém cerca de 26 % do total das partículas. O valor de D_{50} mostra que cerca de 52 % das partículas são inferiores a 20 μm, indicando igualmente uma elevada granularidade, apesar de se revelar menos grosseira que a amostra A1. A fracção entre 2 μm e 20 μm representa cerca de 26 %, sendo 48 % o valor correspondente à fracção superior a 20 μm.

A amostra A5 corresponde a uma marga do Hetangiano- Sinemuriano, colhida na faixa margosa, de orientação N-S, onde também ocorrem outras margas Jurássicas, sendo de difícil percepção o contacto entre elas; apresenta também uma distribuição granulométrica, que permite afirmar que se trata de um material bem graduado, com partículas de diâmetro esférico equivalente entre 1 μm e 2 mm; no entanto, a fracção argilosa < 2 μm é pouco representativa compreendendo cerca de 7 % das partículas. A fracção entre 2 μm e 20 μm representa cerca de 27 % e, à fracção superior a 20 μm corresponde 66 %.

A granularidade indicada pelo valor D_{50} regista um valor de 60 μm, isto é, mais de 50% da amostra apresenta grão inferior a 60 μm, indicando uma granularidade superior à da amostra anterior.

A amostra A10, corresponde a areia vermelha de idade Plio-Plistocénica, colhida no afloramento do Serro do Pião; apresenta nitidamente uma curva granulométrica, com duas curvaturas perfeitamente distintas: uma, inferior, com partículas entre 1 μm e 0,1 mm, representada pelo sector da curva quase horizontal, revelando boa graduação; outra entre

0,1 mm até 0,85 mm, verticalizada, mostrando uma composição bem calibrada, onde está representado um pequeno intervalo de diâmetros esféricos aparentes.

A fracção argilosa < 2 μm compreende cerca de 12 %; a fracção entre 2 μm e 20μm representa um valor de 2 %; e à fracção superior a 20 μm corresponde 86 %. A granularidade confirmada pelo valor D_{50} corresponde a um valor de 0,3 mm, isto é, mais de 50 % da amostra apresenta grão inferior a 0,3 mm.

A amostra A16 corresponde a uma dolomia pertencente à formação dos dolomítos em plaquetas, de idade Retiano-Hetangiano e foi colhida na antiga pedreira da OPCA, a Sul de Santiago do Cacém, junto à Aldeia dos Chãos. Para esta amostra, por ser fortemente carbonatada, foi estabelecido o limite superior de 500 μm para a sua composição granulométrica, viabilizando assim a sua utilização como matéria-prima cerâmica e, evitando as eclosões carbonatadas que surgem devido à destruição dos carbonatos durante a cozedura, defeito tanto mais evidente, quanto maiores forem as partículas constituintes.

A análise do gráfico revela um valor de D_{50}, referente a 50 % de partículas inferiores a 0,4 mm. A fracção inferior a 2 μm possui cerca de 5 % de partículas; o intervalo entre 2 μm e 20 μm comporta cerca de 9 %; e, a fracção superior a 20 μm contém 86 % das partículas constituintes da amostra.

A amostra A112, corresponde a uma argila datada do Kimeridgiano-Oxfordiano médio, pertence à formação onde figuram também calcários, margas e conglomerados de Deixa-o-Resto e apresenta-se bem graduada, facto perfeitamente perceptível pela inclinação da curva granulométrica. A amostra apresenta ainda uma fracção < 2 μm com 29 % das partículas; 45 % das partículas entre 2 e 20 μm; e 26 % das partículas > 20 μm. O valor do D_{50} mostra que mais de 50 % das partículas são inferiores a 7 μm.

A amostra A117 corresponde a uma argila datada do Plio-Plistocénico que foi amostrada no lugar da Barradinha, junto à estrada Santiago do Cacém – Ermidas-Sado. Apresenta-se também bem graduada, possuindo cerca de 34 % de partículas < 2 μm, 23 % no intervalo 2 μm – 20 μm e 43 % >20 μm. O valor de D_{50} revela que mais de 50 % das partículas são inferiores a 7 μm.

A amostra A118 corresponde a areia datadado Plio-Plistocénico que foi recolhida também no lugar da Barradinha, junto à estrada Santiago do Cacém – Ermidas-Sado. A sua curva granulométrica revela possuir características granulométricas semelhantes à amostra A10. Apresenta nitidamente duas curvaturas: uma entre 0,9 μm e 50 μm perfeitamente

horizontal, denotando um fraco contributo da fracção argilosa; outra mais verticalizada entre os 50 μm e 0,85 mm. A fracção < 2 μm, conta somente com 1,5 % das partículas, o intervalo 2 μm – 20 μm possui cerca de 1,5 % e a fracção > 20 μm contem 97 % das partículas. O valor de D_{50} revela que mais de 50 % das partículas são inferiores a 0,3 mm.

A amostra A120 foi colhida no xisto da Formação de Mira, junto à estrada entre Sabóia e Odemira, na margem sul do Rio Mira. Esta amostra apresenta-se bem graduada ou classificada, apresentando 23 % < 2 μm, 23 % no intervalo 2 μm – 20 μm e 54 % na fracção > 20 μm. O valor de D_{50} revela que mais de 50 % das partículas são inferiores a 25 μm.

Apresenta-se de seguida um Quadro resumo com os parâmetros granulométricos, de cada uma das amostras submetidas à análise granulométrica por sedimentação.

Quadro nº XXIX - Parâmetros granulométricos das amostras submetidas aos ensaios tecnológicos

	A1	A1A0	A5	A10	A16	A112	A117	A118	A120
< 2 μm	10 %	26 %	7 %	12 %	5 %	29 %	34 %	1,5 %	23 %
2 μm – 20 μm	18 %	26 %	27 %	2 %	9 %	45 %	23%	1,5 %	23 %
> 20 μm	72 %	48 %	66 %	86 %	86 %	26 %	43 %	97 %	54 %
D_{50}	60 μm	20 μm	60 μm	0,3mm	0,4mm	7 μm	7 μm	0,3mm	25 μm

Da observação do Quadro XXIX constata-se que, apesar da análise granulométrica não ter sido efectuada em amostras tal e qual, mas sim previamente moídas, as amostras de argila, A112 e A117, são aquelas que apresentam granularidade mais fina, ou seja, um contributo mais significativo das fracções de grão mais fino.

As amostras arenosas A10 e A118 e a dolomia A16, ao contrário das anteriores, apresentam as granularidades mais grossas, com grão médio na ordem de 0,3 mm para as duas primeiras e 0,4 mm para a última.

Entre as margas A1, A1A0 e A5 e a amostra de xisto alterado A120, são as margas A1 e a A5 que apresentam maior granularidade.

Relativamente à fracção mais grosseira (> 20 μm) são as amostras mais arenosas e a dolomía as que possuem maiores percentagens. Tal facto, deve-se ao carácter mais desagregado do arenito e da areia quartzosa Plio-Quaternária, não sendo necessária uma moagem tão forte como aquela que se verificou nas rochas perfeitamente consolidadas. A

razão pela qual a dolomía se apresenta com um contributo bastante grande da fracção > 20μm não tem a ver com as mesmas razões das amostras anteriores, mas sim com a sua dureza e dificuldade verificada na cominuição.

A variabilidade dos valores das restantes amostras nos intervalos analisados tem a ver com a aleatoriedade na abertura da maxila do moinho, durante o processo de moagem, facto completamente incontrolável atendendo às características do equipamento.

Do que foi referido atrás conclui-se que, mesmo as amostras de carácter mais argiloso apresentam características granulométricas típicas de argila magra, onde pautam os fortes contributos das fracções mais grosseiras.

Na Figura 69 pode-se observar as amostras estudadas, inseridas nos respectivos campos de aplicação do Diagrama de Winkler, que permite fazer uma aproximação à apetência que uma determinada matéria-prima tem para a aplicação na indústria da cerâmica de construção. No entanto, voltamos a referir o facto das amostras terem sido moídas, pelo que se forem submetidas a uma moagem mais repuxada poderão vir a localizar-se em campos diferentes.

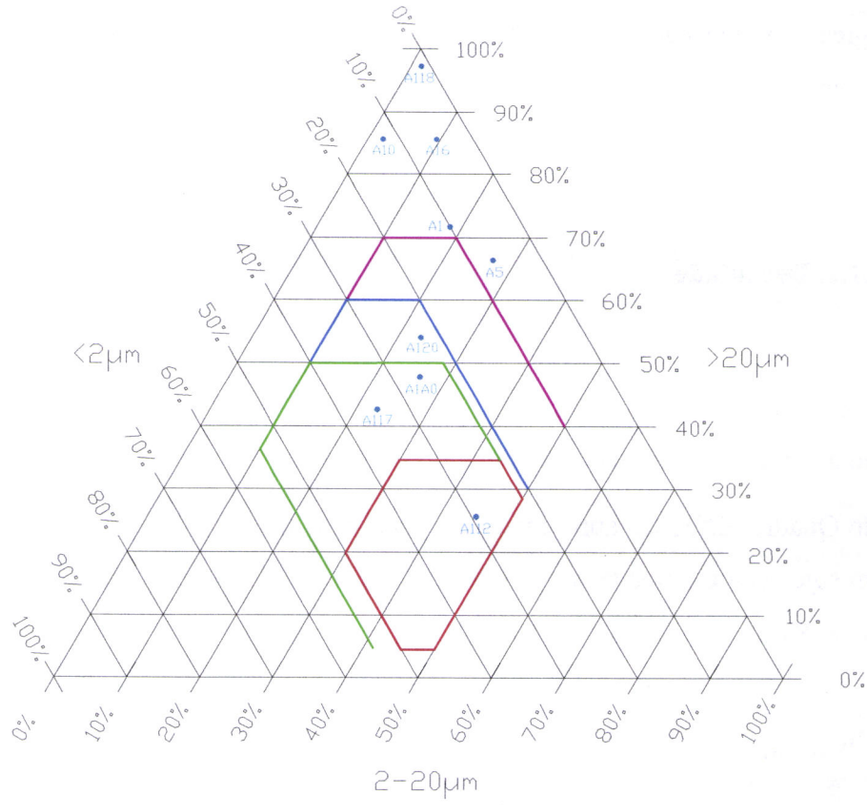


Fig. 69 - Representação no Diagrama de Winkler das amostras dos geomateriais submetidas ao ensaio granulométrico por sedimentação

A inserção das amostras no Diagrama de Winkler indica que a amostra A112 é aquela que, em termos granulométricos, será a mais apta para ser usada como matéria-prima para o fabrico de tijolo maciço, tijolo furado, telha e tijoleira.

No campo 3 onde se apresentam as matérias-primas mais vocacionadas para o fabrico de telha, figuram as amostras A1A0 e A117.

A amostra A120, tendo em conta as suas características granulométricas, será especialmente apropriada para o fabrico de tijolo furado.

As amostras A1 e A5, segundo o Diagrama de Winkler, não teriam aplicação na indústria da cerâmica estrutural, apesar de se tratar de margas. O mesmo sucederia às amostras A10, A16 e A118, sendo neste caso perfeitamente previsível as suas localizações no referido diagrama.

Posto isto, deve referir-se que esta interpretação diz respeito às matérias-primas individualizadas, o que não quer dizer que se misturadas com outras matérias-primas, não possam permitir a elaboração de pastas cerâmicas de qualidade.

Como se verá adiante, também outros parâmetros, tais como: composição mineralógica, composição química e presença de matéria orgânica, entre outros, são factores determinantes na apetência de uma matéria-prima na sua aplicação na indústria cerâmica.

8.1.2. Densidade

A determinação das densidades foi efectuada segundo a Norma NP-83 (1965), tendo sido avaliada na totalidade das amostras colhidas.

No Quadro XXX são apresentadas apenas as densidades determinadas nas amostras que foram sujeitas a ensaios tecnológicos. Tratando-se de litologias constituídas por vários minerais, o valor da densidade da amostra será influenciado pelas densidades dos diferentes minerais, pelo que a sua interpretação só é possível com o auxílio da difracção de raios X.

Quadro XXX - Densidades

Amostras	Densidades
A1	2,70
A1A0	2,55
A5	2,75
A10	2,68
A16	2,73
A112	2,69
A117	2,73
A118	2,74
A120	2,78

No caso particular da amostra A16 que, tratando-se de uma dolomía, é uma rocha fundamentalmente constituída por Dolomite, um dos minerais de maior densidade (2,85 a 2,95) dentro daqueles que constituem os cortejos mineralógicos das matérias-primas estudadas. Por este facto, a densidade desta amostra também é relativamente elevada, sucedendo o mesmo com a amostra A1, visto tratar-se de uma marga dolomítica.

A amostra A1A0, apesar de ser constituída em parte pela amostra A1, apresenta uma densidade bastante baixa, comparativamente com aquela amostra, devendo-se tal facto ao contributo da amostra A0, constituída por uma marga onde para além da presença de Filossilicatos, como é o caso da Ilite, com densidade avaliada em 2,6, surge também com uma expressão considerável o Feldspato potássico, caracterizado por possuir densidade entre 2,54 e 2,57.

A amostra A5 revela também uma densidade elevada, comparativamente com as outras amostras, provavelmente, graças à presença de Esmectite cuja densidade é próxima de 3.

A amostra A10 sendo um arenito datado do Plio-Plistocénico, tem na sua composição mineralógica uma elevada percentagem de Quartzo, pelo que a sua densidade reflecte a densidade desse mineral.

A densidade da amostra A117 reflecte uma mescla de minerais com densidades próximas de 2,73, onde o Quartzo tem grande expressão quantitativa e, onde predominam os minerais argilosos, nomeadamente a Esmectite. O Feldspato Na-Ca também presente, apesar de ser em pouca quantidade, poderá contribuir levemente para um pequeno aumento da densidade.

O raciocínio efectuado para a amostra anterior aplica-se igualmente para a amostra A112, na qual figura com grande expressão o Quartzo, estando também presentes a Dolomite e os Feldspatos potássico e calco-sódico e, ainda, os minerais argilosos Ilite e Caulinite.

A amostra A120, sendo um xisto alterado, a sua densidade, um pouco superior às densidades das outras amostras, poder-se-à dever à presença de Plagioclase.

A amostra A118, apesar de ser uma areia quartzosa, com caracterísitcas macroscópicas semelhantes às areias Plistocénicas, está incluída no grupo das areias do Plio-Plistocénico, por se tratar de areias dos planaltos, apresenta no entanto uma densidade ligeiramente superior à do próprio Quartzo.

No Anexo II constam as densidades referentes a todas as amostras recolhidas, agrupadas por litologias.

No Quadro XXXI, constam os parâmetros: média aritmética, desvio padrão e coeficiente de variação de cada um dos grupos litológicos amostrados. A sua observação revela um coeficiente de variação bastante baixo, fazendo-se sentir, como seria de esperar, os valores mais elevados nos grupos onde figuram maior número de amostras.

Comparando as densidades das amostras utilizadas nos ensaios tecnológicos com as médias aritméticas dos respectivos grupos litológicos, constata-se que as suas densidades são ligeiramente superiores às médias, com a excepção da amostra A1A0 e da amostra A16, sendo neste último caso a diferença de uma centésima, perfeitamente insignificante.

Quadro XXXI - Parâmeros estatísticos referentes às densidades das amostras

Litologías	Nº de Amostras	Média Aritmética	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
Grauvaque /Siltito	7	2,65	0,046	1,73 %
Xisto	9	2,73	0,043	1,57 %
Arenitos de Silves	4	2,62	0,031	1,18 %
Arenitos (Het.-Ret.)	4	2,63	0,1	3,85 %
Margas	22	2,63	0,092	3,50 %
Argilas	13	2,66	0,035	1,31 %
Basalto	8	2,63	0,116	4,41 %
Dolerito	2	2,85		
Dolomia	20	2,74	0,062	2,26 %
Calcário	14	2,72	0,057	2,09 %
Areias (Plio-Plist.)	16	2,63	0,065	2,46 %
Areias (Plistocénico)	7	2,57	0,060	2,33 %

8.1.3. Expansibilidade

Os valores da expansibilidade e da humidade absorvida pelos provetes, durante a execução do ensaio, foram também calculados para a totalidade das amostras, figurando os valores no Anexo II.

Sendo a expansibilidade de um solo e, neste caso particular, dos corpos de prova, altamente influenciada pela sua composição mineralógica e particularmente em minerais argilosos expansivos, bem como pela dimensão e distribuição dos grãos que os compõem, será de esperar diferentes progressões na expansão do material, desde o início do ensaio até ao momento em que o efeito de incorporação de água cessa.

Posto isto, procurou-se perceber, para cada um dos grupos litológicos, se efectivamente existe uma relação entre a expansibilidade do provete e a sua capacidade de absorção / adsorção de água. Nesse sentido, estabeleceram-se correlações lineares para os grupos litológicos mais representativos e mais importantes para o estudo por nós levado a efeito.

Na Figura 70, estão representadas as correlações entre as expansibilidades evidenciadas durante os ensaios e os teores de humidade. Pela análise dos gráficos facilmente se constata, que em quase todos os grupos litológicos as duas variáveis em causa são dificilmente correlacionáveis, aspecto esse, bem patente na dispersão dos pontos e no coeficiente de correlação (R^2), sempre com valores afastados do valor óptimo (1). De facto, só no grupo dos calcários, se verificou um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,6845$, reflectindo por certo uma maior monotonia na sua composição mineralógica, o que leva a depreender que o acesso de água ao provete tenha ocorrido, suportada fundamentalmente em critérios físicos, onde os aspectos texturais, granulométricos e distribuição de vazios, são determinantes.

A fraca correlação verificada tem a ver com a grande heterogeneidade dos materiais ensaiados, onde no mesmo grupo litológico figuram amostras com composições mineralógicas bastante díspares. Por fim, factores operacionais, ligados ao ensaio, também poderão contribuir para alguma dispersão de resultados, visto a compactação do provete, em camadas, ser efectuada manualmente, podendo variar a energia de compactação durante o procedimento.

No Quadro XXXII, consta um resumo do estudo estatístico efectuado a cada um dos grupos litológicos, onde figuram a média aritmética (M.A.) para a expansibilidade e teores de humidade, os respectivos desvios padrão (s) e coeficientes de variação (cv).

Quadro XXXII - Resultados estatísticos referentes à expansibilidade e teor de humidade

Litologias	Expansibilidade			Teor de Humidade			Nº de Amostras
	M.A.	s	cv	M.A.	s	cv	
Grauvaque	8%	3,29	43%	28,43%	2,38	8%	7
Xisto	12%	2,18	18%	40,00%	4,64	12%	9
Marga	14%	5,77	43%	36,00%	9,37	26%	22
Argila	13%	4,89	39%	37,73%	5,56	15%	13
Basalto	22%	6,50	30%	45,00%	7,71	17%	8
Dolomia	9%	2,24	25%	24,50%	8,45	34%	20
Calcário	7%	3,17	48%	24,71%	6,20	25%	14
Areia P-P	6%	4,60	71%	25,75%	6,93	27%	16
Areias P	6%	5,00	80%	22,57%	4,66	21%	7

Como se pode verificar, são os basaltos, os mais expansíveis, pois trata-se de rochas profundamente alteradas e argilizadas, sendo por isso os minerais argilosos, expansivos, os responsáveis pelo valor médio observado. Seguem-se as argilas, as margas e os xistos, que não possuem expansões tão acentuadas como no caso anterior, devido à participação na sua composição dos minerais não argilosos. Como seria perfeitamente previsível, as dolomias, os calcários, as areias e os grauvaques, são os que apresentam expansibilidades menores, sendo nestes casos a hidratação do provete regulada fundamentalmente pela distribuição do grão e da porosidade.

Raciocínio idêntico, poder-se-á fazer para os valores referentes aos teores de humidade constantes no quadro anterior, observando-se o mesmo comportamento que para os valores da expansibilidade.

Os elevados valores referentes ao coeficiente de variação, indicam uma grande dispersão de resultados da expansibilidade, relativamente ao valor médio de cada grupo litológico, verificando-se o mesmo relativamente às médias dos teores de humidade.

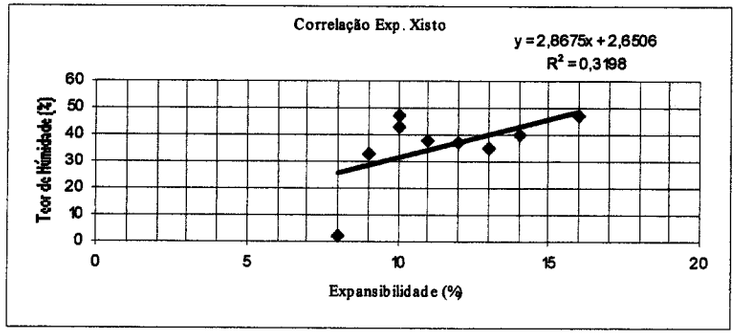
Relativamente às amostras que integraram os ensaios tecnológicos, os valores da expansibilidade e dos teores de humidade constam do Quadro XXXIII.

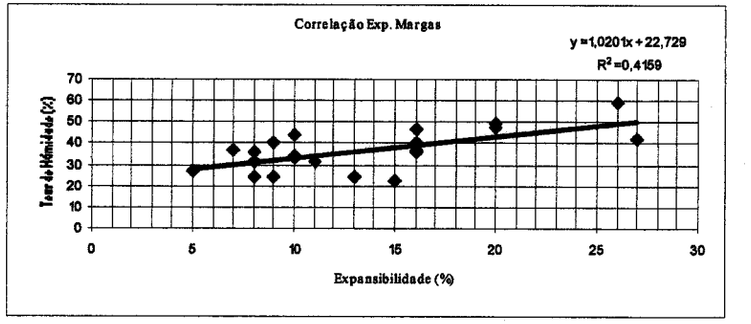
Quadro XXXIII - Expansibilidade e teores de humidade das amostras submetidas a ensaios tecnológicos

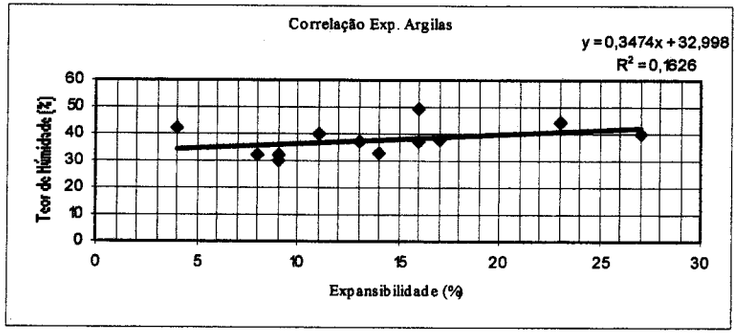
Amostras	Expansibilidade	Humidade
A1	10%	33%
A1A0	9%	40%
A5	20%	49%
A10	7%	24%
A16	7%	18%
A112	7%	41%
A117	15%	39%
A118	0%	22%
A120	10%	43%

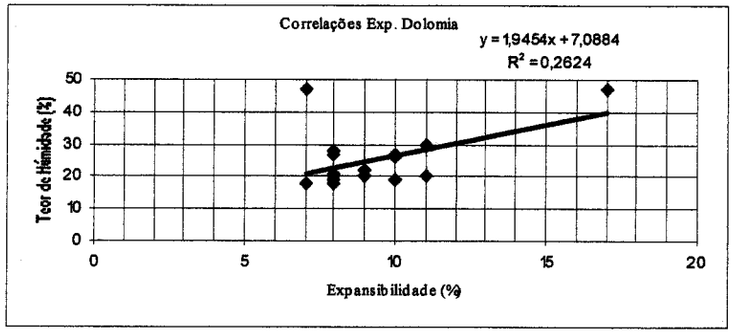
Comparando com os valores médios, as expansibilidades e os teores de humidade das amostras utilizadas nos ensaios tecnológicos são o reflexo da dispersão dos valores obtidos. Merece particular atenção a marga A5 que apresenta uma expansibilidade bastante alta relativamente às outras margas, reflexo da sua composição mineralógica, onde figura a Esmectite que será devidamente abordada no capítulo referente à composição mineralógica das matérias-primas utilizadas. No campo oposto, encontra-se a amostra A118, que apresentou inclusivamente uma retracção, sendo perfeitamente normal, visto tratar-se de uma areia quartzosa, significando essa retracção um reajuste da distribuição das partículas devido à infiltração da água no provete.

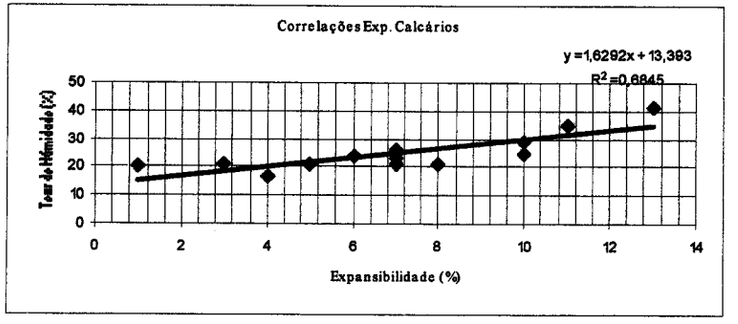
De referir, por último, as baixas expansões verificadas em todas as amostras estudadas, facto que se afigura ser um bom indicador das suas apetências como matérias-primas cerâmicas.











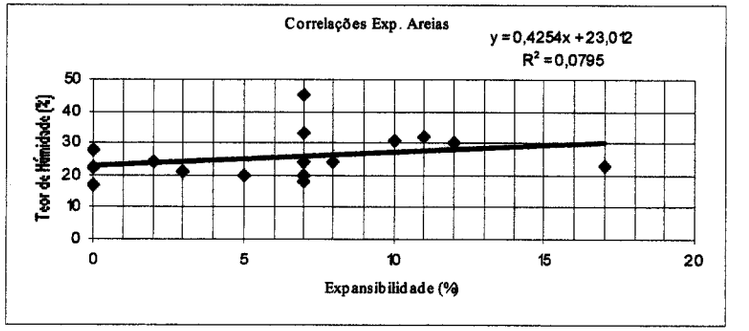


Fig. 70 - Correlações entre expansibilidades e teores de humidade

8.1.4. Limites de Consistência

Trata-se de um ensaio de caracterização bastante importante, no que diz respeito à aplicação cerâmica de matérias-primas minerais, visto permitir avaliar a sua plasticidade e trabalhabilidade.

As amostras sujeitas à avaliação dos limites de consistência foram as de carácter mais argiloso, margas, argilas, xistos e algumas areias do Quaternário, visto algumas destas possuírem uma considerável componente argilosa, que poderia conferir-lhes alguma plasticidade.

A título de comparação, o limite de liquidez (LL) foi determinado por dois métodos diferentes: método do Cone Penetrométrico e método da Concha de Casagrande, tendo o Índice de Plasticidade (IP) sido obtido pela diferença entre os respectivos Limites de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP), este último obtido através da rolagem de um pequeno cilindro de amostra, entre a palma da mão e um vidro.

Os resultados obtidos em todas as amostras ensaiadas constam do Anexo II.

O Quadro XXXIV mostra um resumo da análise estatística efectuada aos resultados obtidos para cada um dos parâmetros estudados. Da sua análise, constata-se que existe uma grande dispersão nos resultados obtidos, para qualquer um dos parâmetros analisados, facto bem patente nos valores referentes ao coeficiente de variação e aos desvios padrão que se mostram bastante elevados. Mais uma vez a heterogeneidade das amostras de cada um dos grupos litológicos, condiciona fortemente a reprodutibilidade de resultados.

Salvo raríssimas excepções, os valores do limite de liquidez determinados pelo método do cone penetrométrico revelaram-se ser superiores aos valores do limite de liquidez determinado pelo método da Concha de Casagrande.

Quadro XXXIV - Quadro síntese da análise estatística dos parâmetros medidos no ensaio de determinação dos Limites de Consistência

Litologias	Nº Amostras	Parâmetros	M.A.	s	cv
Margas	22	LL Cone	34%*	6,81	20%
		LL Concha	31%**	6,45	21%
		LP	19%	3,54	19%
		IP Cone	17%	8,01	46%
		IP Concha	13%**	5,40	42%
Argilas	13	LL Cone	37%	9,08	24%
		LL Concha	35%	7,66	22%
		LP	16%	3,37	20%
		IP Cone	21%	7,76	36%
		IP Concha	19%	7,38	38%
Areias Plio-Plistocénico	16	LL Cone	28%***	3,64	13%
		LL Concha	23%***	2,86	12%
		LP	24%***	4,40	18%
		IP Cone	13%	4,54	33%
		IP Concha	9%***	3,74	41%

As anotações que se seguem dizem respeito à determinação de médias aritméticas, desvios padrão e coeficientes de variação calculados, desprezando valores que se mostravam muito desfasados em relação à média:

* Eliminação das amostras A5 e A56.

** Eliminação da amostra A56.

*** Eliminação da amostra A90.

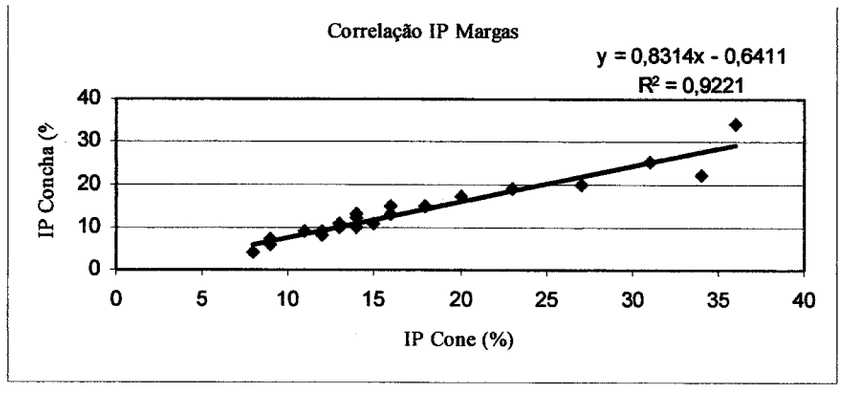
Relativamente aos índices de plasticidade, e atendendo ao Quadro XX, incluído no Capítulo 6, as margas, de um modo geral, apresentam plasticidade média (10 % - 20%), sendo as amostras estudadas constituídas, fundamentalmente, por argila e silte. As argilas, com a determinação do índice de plasticidade pelo método da Concha de Casagrande são enquadráveis nos materiais que revelam plasticidade média; utilizando o método do cone revelam uma plasticidade alta (20 % - 35 %), podendo neste caso as amostras ser constituídas por argila siltosa. Finalmente, relativamente às areias do Plio-Plistocénico, algumas delas revelaram-se não plásticas (NP). As areias que possibilitaram a determinação do índice de plasticidade, mostram que, pelo método do cone podem ser enquadradas no grupo dos materiais de média plasticidade. Os valores obtidos pelo método da Concha de Casagrande revelaram ser amostras com baixa plasticidade (5 % - 10 %), sendo por isso constituídas na sua maior parte por silte e por pouca argila.

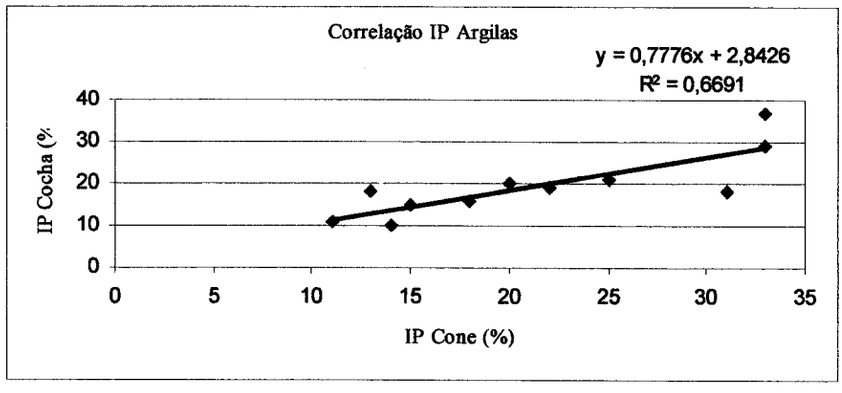
A grande variação obtida nos valores do índice de plasticidade, em qualquer um dos grupos litológicos estabelecidos e, particularmente, nas areias, mostram uma nítida

interdepedência com as formações que lhes estão próximas geograficamente, reflectindo assim as suas características mineralógicas e granulométricas.

Na Figura 71, estão representados graficamente, os coeficientes de correlação entre os índices de plasticidade obtidos pelos dois métodos. Não obstante a grande variabilidade nos resultados dos diferentes parâmetros analisados, constata-se a existência de uma forte correlação entre os valores obtidos, particularmente nos grupos das margas ($R^2 = 0,9221$) e das areias ($R^2 = 0,9526$).

Independentemente do método utilizado para a determinação da plasticidade e, atendendo ao facto dos resultados se revelarem ligeiramente diferentes nalguns casos, qualquer um dos métodos permite uma avaliação das propriedades plásticas de uma determinada matéria-prima, sendo, no entanto, só possível a comprovação da viabilidade de um material geológico para utilizações cerâmicas, após aplicação, tornando assim, perfeitamente definidas a sua plasticidade e trabalhabilidade.





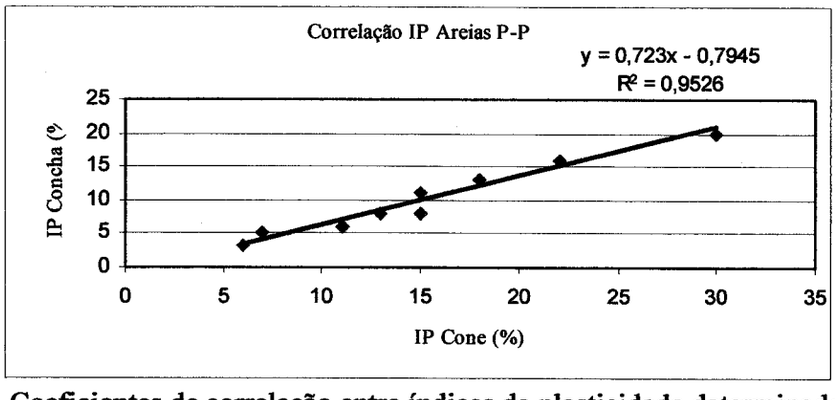


Fig. 71 - Coeficientes de correlação entre índices de plasticidade determinados pelos métodos do Cone Penetrométrico e da Concha de Casagrande

Relativamente às amostras utilizadas nos ensaios tecnológicos, os resultados dos limites de consistência podem ser observados no Quadro XXXV.

Quadro XXXV - Limites de consistência das amostras usadas nos ensaios tecnológicos

	LL Cone	LL Atterberg	LP	IP Cone	IP Atterberg
A1	31%	27%	17%	14%	10%
A1A0	36%	34%	22%	14%	12%
A5	55%	43%	21%	34%	22%
A10	28%	21%	13%	15%	8%
A16	41%	36%	31%	10%	5%
A112	35%	32%	13%	22%	19%
A117	46%	42%	13%	33%	29%
A118				NP	NP
A120	39%	36%	25%	14%	11%

De todas as amostras ensaiadas a A5 e a A117 são aquelas que apresentam alta plasticidade. A amostra A112, consoante o método de determinação utilizado, pode ser considerada como um matéria-prima de média ou alta plasticidade e as restantes margas, juntamente com o xisto são classificadas como possuindo média plasticidade. As areias e a dolomia são as matérias-primas que revelam intervalos de humidade relativamente pequenos, para os quais o material se apresenta plástico, isto é, apresentam um limite de liquidez muito próximo do limite de plasticidade, tornando-se particularmente difícil o controle de humidade, visto o material passar rapidamente do estado de consistência friável para o estado líquido ou fluído.

A amostra A10, também ela, consoante o método de determinação adoptado, poderá ser classificada como material de baixa plasticidade ou de média plasticidade, sendo esta propriedade assegurada pela componente argilosa existente na amostra.

Também a amostra A16, sendo uma dolomia e não possuindo qualquer tipo de mineral argiloso, apresenta, naturalmente, baixa plasticidade.

Por sua vez a amostra A118, sendo uma areia quartzosa, não permitiu a execução do ensaio de determinação do limite de plasticidade, ficando impossibilitada, assim, a determinação do índice de plasticidade.

Projectando os valores obtidos pelos dois métodos, no Diagrama de Casagrande (Figura 72), especialmente vocacionado para caracterizar matérias-primas para a indústria da cerâmica estrutural, observa-se uma translação dos pontos determinados pelo método de Atterberg em relação ao método do Cone. Unindo os dois pontos da mesma amostra, obtidos pelos dois métodos, constata-se que há um certo paralelismo entre os segmentos de recta, revelando alguma linearidade na variação da resposta das matérias-primas consoante

o limite de liquidez e o índice de plasticidade forem obtidos através do método da Concha de Casagrande ou do Cone Penetrométrico. Esta característica vem de certa forma comprovar as fortes correlações obtidas, particularmente nas margas e nas areias. Apesar do deslocamento observado, à excepção das amostras A117 e A5, não se verificaram alterações no posicionamento das restantes amostras, em relação às áreas estabelecidas no diagrama.

De facto, as matérias-primas A117 e A5, por aplicação do método da Concha de Casagrande pertencem ao domínio das argilas com características adequadas para a extrusão. No entanto a análise efectuada pelo método do Cone Penetrométrico, faz projectar as mesmas amostras fora do quadrado B, com especial relevo para a amostra A5, que se posiciona num zona do gráfico destinada às matérias-primas possuidoras de alta plasticidade.

A amostra A16 é uma dolomia constituída fundamentalmente por Dolomite, alguma Calcite e Quartzo, sendo por isso um material com baixa plasticidade, patente no valor bastante baixo do índice de plasticidade, figurando por isso na parte inferior do gráfico. No entanto, a sua colocação pode suscitar algumas dúvidas, atendendo ao facto de se posicionar abaixo da linha A, referente às matérias-primas com matéria orgânica. Na realidade trata-se de uma rocha sem matéria orgânica, pelo que se apresenta deslocada. Este aspecto tem a ver, como se disse, com o baixo índice de plasticidade, mas também com o facto do limite de liquidez ter dado um valor razoavelmente alto e, por fim, com o facto do ensaio de limite de consistência perder significado para amostras predominantemente arenosas ou sem fracção argilosa.

Todas as outras amostras, se projectam em zonas indicadoras de se tratarem de matérias-primas menos plásticas, oscilando entre a baixa e a média plasticidade e por isso com menor capacidade para a conformação por via plástica.

A amostra A120 (xisto) é a única que se posiciona abaixo da linha A, revelando alguma matéria orgânica na sua constituição.

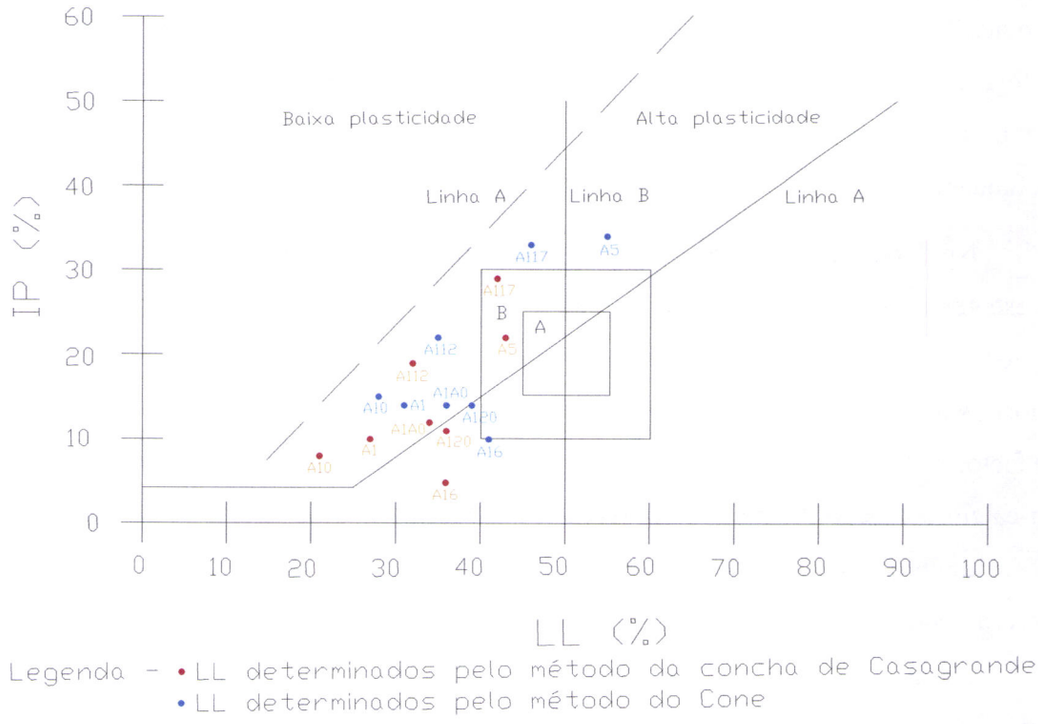


Fig. 72 - Distribuição das amostras dos geomateriais caracterizados no Diagrama de Casagrande

8.1.5. Determinação da Matéria Orgânica

A determinação quantitativa da matéria orgânica foi efectuada na totalidade das amostras, estando os seus valores referenciados no Anexo III.

No Quadro XXXVI, estão representadas as percentagens em matéria orgânica das amostras sujeitas aos ensaios tecnológicos.

O método utilizado para a avaliação da quantidade de matéria orgânica total, foi o do ataque com peróxido de hidrogénio, levando assim à sua destruição por oxidação. No entanto, este método veio-se a revelar pouco fiável, na medida em que, em grande parte das amostras, os pesos no final do ensaio, se revelaram superiores aos do início.

Na realidade, seria suposto a perda de peso ser proporcional à matéria orgânica inicialmente existente, no entanto, o que poderá ter ocorrido, passa pela oxidação do ferro existente nos minerais, passando de Fe^{2+} a Fe^{3+}, vindo a recombinar-se com outros elementos disponíveis e precipitar.

Estamos em crer que tal sucedeu pelo facto de não haver quantidades consideráveis de matéria orgânica na maioria das amostras. A comprovar tal facto, são os valores obtidos na totalidade das amostras do grupo dos basaltos, onde o peso final foi sempre menor do que o inicial. Na realidade trata-se de um grupo litológico onde figuram os basaltos profundamente alterados e enriquecidos em matéria orgânica.

No lado oposto encontra-se o grupo dos grauvaques onde todas as amostras apresentaram pesos finais superiores aos iniciais. Em 94 % das amostras das areias do Plio-Plistocénico, sucedeu o mesmo, observando-se ainda o mesmo fenómeno em 85 % das amostras quer no conjunto das dolomias, quer no conjunto dos calcários. A contribuir para tal facto, poderá estar eventualmente o facto do peróxido de hidrogénio em amostras ricas em cálcio potenciar a formação de oxalato de cálcio como subproduto da reacção. Nestes dois últimos grupos as poucas amostras que revelaram alguma matéria orgânica, estão forçosamente associadas a afloramentos onde a rocha revelava alguma alteração.

Por fim, observaram-se pesos finais superiores aos iniciais em 71 % das amostras das areias Plistocénicas, em 62 % das argilas, 56 % dos xistos e 48 % das margas.

Quadro XXXVI - Determinação da quantidade de matéria orgânica nas amostras sujeitas aos ensaios tecnológicos

Amostras	Matéria Orgânica
A1	18,60%
A1A0	4,85%
A5	0,69%
A10	-1,98%
A16	-2,19%
A112	-4,00%
A117	4,05%
A118	-1,58%
A120	20,95%

8.1.6. Superfície Específica - Ensaio do Azul de Metileno

A determinação da superfície específica das matérias-primas argilosas foi executada através do ensaio de azul de metileno, tendo incidido fundamentalmente nas amostras que foram submetidas aos ensaios tecnológicos. Os seus resultados podem ser observados no Quadro XXXVII.

Na avaliação da superfície específica das amostras de marga foi particularmente difícil a determinação do ponto em que todas as moléculas de azul de metileno tinham sido adsorvidas.

Tal como o descrito no Capitulo 6, dedicado às metodologias, após a adição de azul de metileno, procede-se ao teste da mancha, ao fim de um minuto, deixando-se cair um pingo sobre um papel de filtro. O ensaio é positivo, quando surge uma auréola azul clara à volta de um núcleo fortemente colorido, seguindo-se novos testes de minuto a minuto até ao 5° minuto. O ensaio é dado por concluído quando ao fim daquele período de tempo se mantiver a auréola azul clara.

O que sucedeu com as amostras de marga foi que o 1° pingo no papel de filtro revelava uma auréola azul clara, para logo de seguida, o 2° pingo já não revelar qualquer auréola. Quando assim é, adiciona-se mais uma porção de azul de metileno, repetindo-se o procedimento. O fenómeno atrás descrito ocorreu durante várias adições de azul de metileno, até que a determinada altura o 1° pingo deixou de revelar a dita auréola. O critério tomado foi o de adoptar o volume correspondente à adição do último pingo com teste positivo.

Em todas as outras amostras o processo decorreu normalmente em conformidade com o descrito na norma.

Os resultados do ensaio de azul de metileno deverão ser encarados com algumas reservas, visto poderem estar afectados pela existência de matéria orgânica e de óxidos de ferro quando presentes na fracção fina. Por outro lado, o facto da auréola em muitas situações se mostrar pouco nítida, parece-nos que o operador pode ter influência directa no resultado. Por este facto, na apresentação dos resultados, faz-se também referência à nitidez da auréola azul clara, que se formava no papel de filtro após a adsorção completa das moléculas de azul de metileno pelas partículas de argila. A Figura 73 mostra as cinco manchas referentes aos cinco minutos que decorreu o ensaio para a amostra A120, podendo-se observar uma estreita auréola de cor azul clara, rodeando um núcleo mais escuro.

Este ensaio reveste-se assim de um carácter complementar, permitindo, juntamente com outros ensaios caracterizar pormenorizadamente os materiais ensaiados.

Quadro XXXVII – AM adsorvido, superfície específica e nitidez da auréola formada

Amostras	AM Adsorvido (g/100g)*	Aspecto da Auréola	Sup. Esp. (m^2/g)
A0	0,5	Pouco nítida	2,9
A1	0,7	Pouco nítida	4,7
A1A0	0,4	Pouco nítida	2,3
A5	2,7	Pouco nítida	17,3
A10	0,3	Muito nítida	1,8
A16	0,08	Nítida	0,5
A112	1,5	Muito nítida	9,4
A117	1,6	Muito nítida	10,2
A118	0,1	Nítida	0,7
A120	0,8	Muito nítida	5,1
Outras amostras submetidas ao ensaio			
A49 (Grés)	0,2	Nítida	1,4
A56 (Marga)	3,0	Pouco nítida	19,5
A21 (Dolomia)	0,1	Muito nítida	0,7
A119 (Xisto)	0,3	Muito nítida	2,2
A121 (Xisto)	0,3	Muito nítida	2,2

*O valor de azul de metileno adsorvido é expresso em gramas de azul de metileno por 100 g de solo seco.

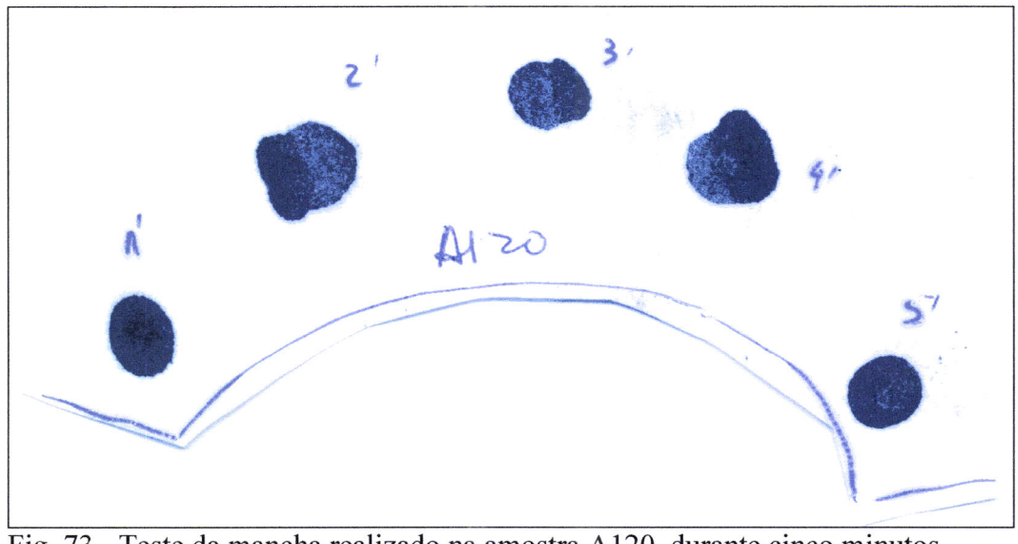


Fig. 73 - Teste da mancha realizado na amostra A120, durante cinco minutos

8.1.7. Capacidade de Troca Catiónica

A capacidade de troca catiónica está intimamente relacionada com a superfície específica, dependendo da área global da superfície externa e interna (caso exista) das partículas argilosas, e particularmente das cargas eléctricas das mesmas, carga eléctrica que, globalmente, é negativa.

À semelhança do ensaio anterior, a determinação da capacidade de troca catiónica, pela saturação da argila por um catião adequado, neste caso particular, pelo amónio do acetato de amónio, pode ser fortemente influenciada pela presença de matéria orgânica coloidal, cujas partículas também possuem cargas eléctricas.

O ensaio foi executado na totalidade das amostras, constando os seus resultados no Anexo III.

No Quadro XXXVIII estão representados somente os resultados das amostras submetidas aos ensaios tecnológicos. Da sua observação constata-se que a amostra A5 possui uma das CTC mais elevadas, comprovando a quantidade e a qualidade da sua componente argilosa, onde figuram minerais argilosos de elevada CTC.

De difícil explicação depara-se a grande discrepância entre os valores obtidos para a amostra A1 e para a amostra A1A0, visto esta última ser composta pelas margas A1 e A0. Também a A0 revelou uma CTC de 0,5 meq/100g, valor próximo da obtida na amostra A1. A razão para tão grande diferença, poderá estar no facto destas amostras não terem sido colhidas na mesma altura. Na realidade trata-se de duas amostras colhidas em duas campanhas de amostragem distintas: a A1 colhida na primeira campanha, em 2000, e a A1A0, em 2004, podendo ter havido alterações substanciais na composição das margas. De referir, no entanto, que outras amostras de marga, colhidas no mesmo local, na primeira campanha, tais como A01, A2 e A3, revelaram valores de CTC, estimados em 9,8 meq/100g, 13,2 meq/100g e 9,9 meq/100g, respectivamente, significando por isso que há grandes variações na composição das margas em áreas de terreno relativamente pequenas.

A amostra A118 evidencia também um valor de CTC demasiado alto, atendendo a que se trata de um a areia quartzosa, sem componente argilosa.

Quadro XXXVIII - Capacidade de troca catiónica das amostras que foram submetidas a ensaios tecnológicos

Amostras	CTC (meq/100g)
A1	2,9
A1A0	11,7
A5	12,2
A10	4,9
A16	1,9
A112	5,5
A117	7,1
A118	8,0
A120	4,8

O estudo estatístico revela também a grande heterogeneidade das amostras em qualquer uma das litologias estudadas, reflectindo-se nos desvios padrão e nos coeficientes de variação obtidos e constantes no Quadro XXXIX.

Quadro XXXIX - Parâmetros estatísticos referentes à CTC das litologias estudadas

Litologias	Nº Amostra	M. A. (meq/100g)	s (meq/100g)	c.v.
Xisto	9	5,87	2,15	37%
Marga	22	8,40	3,75	45%
Argila	13	7,88	3,53	45%
Areias P-P	16	6,08	1,87	31%
Areia P	7	6,53	2,49	38%

Por último, de referir o facto das areias apresentarem uma CTC próxima das margas e argilas, fazendo antever uma composição mineralógica, com uma participação significativa de minerais argilosos.

8.1.8. Composição Química

Os resultados das análises químicas obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) a que foram submetidas algumas amostras, figuram no Quadro XL. A negrito encontram-se as amostras que foram sujeitas a ensaios tecnológicos e a sua observação permite-nos tirar as seguintes ilações:

- o valor mais elevado de SiO_2 surge na amostra A118, com 82,92 %, afirmando-se como uma areia quartzosa;

- como seria de esperar a dolomia apresenta um teor bastante baixo de SiO_2;

- os teores de SiO_2 nas restantes amostras situa-se entre 37,11 % na amostra A1 e 61,26 % na amostra A120;

- a amostra A10 apresenta 45,49 % de SiO_2, facto que revela tratar-se de uma areia do Plio-Plistocénico com uma componente siliciosa que chega a ser inferior à do xisto, à das argilas e até da amostra A1A0, revelando-se completamente diferente da outra areia A118;

- em termos de ferro total (Fe_2O_3 + FeO), mais uma vez a amostra A118 mostra um teor completamente diferente das restantes amostras, com apenas 1,10 %; também a A16 apresenta um valor bastante baixo e no grupo das margas a amostra A5 é aquela que possui menos ferro na sua composição;

- A16 é a amostra que apresenta maior teor de CaO; no grupo das margas a amostra A1A0 apresenta um valor de CaO bastante inferior ao das amostras A1 e A5;

- em relação ao Al_2O_3, as areias do Plio-Plistocénico apresentam teores extremos, relativamente ao lote de amostras utilizadas nos ensaios tecnológicos; de facto a A10, destaca-se ligeiramente das restantes amostras, sendo a A118 aquela que apresenta o teor mais baixo;

- A16 é a amostra que evidencia maior teor de MgO, seguindo-se as amostras A1 e A5, factos que revelam o carácter dolomítico daquelas margas;

- a perda ao rubro (P.R.) revela de novo que a amostra A16 é a que apresenta maior teor de carbonatos, seguindo-se também a A1 e A5, com uma forte componente carbonatada;

- a perda ao rubro (P.R.) de 10,30 % verificada na amostra A10, não tem a ver com o seu carácter carbonatado, como aconteceu nas amostras referidas no ponto anterior, mas sim com a perda de água dos grupos hidroxilos, pertencentes à estrutura da Ilite e à perda de hidróxidos de ferro;

- relativamente ao grupo das margas, os teores obtidos na amostra A1A0, para Fe_2O_3T, MnO, TiO_2, CaO, K_2O, SiO_2, Al_2O_3, MgO e P.R., revelam teores intermédios aos

obtidos nas amostras A1 e A0, comprovando o contributo destas duas amostras na composição da A1A0;

- o Ca e o Mg, sendo dos elementos mais móveis pelo efeito da meteorização, tal facto reflecte-se nos teores de CaO e MgO, que são menores nas rochas mais alteradas, indicando o carácter mais estável das margas, visto possuírem teores superiores aos das outras amostras;

- por outro lado o Fe, o Al e o Ti, são dos elementos menos móveis, daí os teores superiores determinados nas amostras mais alteradas, como pode ser observado nas amostras A10, A117, A112 e A120.

Quadro XL - Composição química, obtida por FRX, dos geomateriais estudados e ensaiados

Litologia	Amostra	Fe_2O_3T	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	P.R.
Grauvaque	A6	8,70	0,08	0,76	0,13	1,64	0,20	61,88	16,69	1,84	2,78	4,35
Xisto	A8	7,76	0,04	1,19	0,06	4,36	0,07	49,80	26,25	1,63	1,05	7,41
	A119	8,12	0,16	1,03	0,03	3,58	0,10	56,13	21,48	1,73	1,00	5,20
	A120	**7,81**	**0,11**	**1,06**	**0,03**	**2,94**	**0,09**	**61,26**	**19,20**	**0,63**	**0,89**	**4,90**
	A121	3,49	0,01	1,33	0,03	4,44	0,09	57,07	25,86	0,25	1,39	4,90
Grés	A7	8,49	0,14	0,53	0,07	2,23	0,10	69,31	12,61	1,22	0,28	4,67
	A49	5,12	0,55	0,44	17,15	1,92	0,13	34,53	7,95	8,10	0,14	22,90
Marga	A0	5.62	0.10	0.70	1.17	7.97	0.30	50.76	21.06	4.06	0.33	7.50
	A1	**6.22**	**0.28**	**0.59**	**9.14**	**5.33**	**0.24**	**37.11**	**15.13**	**8.05**	**0.28**	**17.01**
	A1A0	**6,11**	**0,19**	**0,65**	**6,07**	**5,76**	**0,19**	**44,38**	**16,27**	**6,17**	**0,23**	**13,10**
	A5	**4,57**	**0,13**	**0,77**	**8,74**	**3,39**	**0,15**	**45,30**	**12,41**	**9,12**	**0,38**	**13,90**
	A38	5,52	0,07	0,74	5,00	4,26	0,21	52,66	13,15	6,21	0,56	11,10
	A56	5,35	0,04	0,99	12,13	2,50	0,13	46,86	9,96	6,02	0,06	14,90
Argila	**A112**	**9,76**	**0,22**	**1,03**	**1,04**	**3,45**	**0,05**	**54,72**	**20,55**	**1,26**	**0,58**	**6,60**
	A117	**8,10**	**0,02**	**1,03**	**0,19**	**2,93**	**0,05**	**59,09**	**20,52**	**0,55**	**0,38**	**6,30**
Dolomia	A12	1,67	0,17	0,10	28,28	0,50	0,08	4,37	1,68	19,19	0,05	43,07
	A16											
	A21	1,92	0,25	0,05	27,98	0,05	0,05	3,67	1,83	19,34	0,06	45,24
	A33	8,65	0,10	0,88	7,30	0,28	0,10	48,10	20,23	4,50	2,04	6,51
	A41	1,46	0,17	0,01	30,46	0,06	0,03	<200ppm	<200ppm	21,16	0,06	46,62
Dolerito	A71	10,87	0,16	1,05	11,03	0,21	0,13	48,62	15,68	7,18	2,10	1,82
Areia P-P	**A10**	**9,13**	**0,02**	**0,35**	**0,07**	**3,45**	**0,08**	**45,49**	**29,44**	**0,43**	**0,31**	**10,30**
	A26	6,82	0,14	0,81	5,29	3,73	0,16	55,85	14,34	3,22	0,37	8,84
	A36	6,31	0,06	0,66	0,53	4,53	0,39	70,59	11,92	1,66	0,52	2,72
	A118	**1,10**	**0,06**	**0,70**	**0,16**	**1,99**	**0,09**	**82,92**	**7,38**	**0,06**	**0,36**	**4,80**
Areia P	A85	2,14	0,05	0,51	0,08	2,09	0,10	82,59	6,63	0,11	0,33	4,40

8.1.9. Composição Mineral

A determinação da composição mineral das amostras estudadas e ensaiadas foi efectuada através de Difracção de Raios X (DRX), constando os resultados da análise semiquantitativa no Anexo IV.

Foi efectuada a análise mineralógica semiquantitativa na fracção < 63 μm da totalidade das amostras, constando os resultados analíticos no lado direito do quadro apresentado no Anexo IV, respeitantes às percentagens relativas de Dolomite, Calcite, Feldspato calco-sódico ou Plagioclase, Feldspato potássico ou Feldspato alcalino, Quartzo e total de Filossilicatos; no lado esquerdo do mesmo quadro constam os minerais argilosos detectados nos difractogramas.

Para a maioria das amostras não foram realizados agregados orientados da fracção < 2 μm, pelo que a presença de minerais argilosos é assinalada com base nos registos observados na fracção < 63 μm, tendo-se então referenciado a sua presença com um "x", nos respectivos campos. A sinalética adoptada (x) possui três tamanhos diferentes que exprimem a intensidade relativa dos máximos de difracção específicos observados, visto que, este parâmetro dá informação sobre a participação quantitativa de cada um dos minerais na composição da amostra.

Foram realizados difractogramas em agregados orientados das amostras que participaram nos ensaios tecnológicos e nalgumas outras que suscitavam algumas dúvidas relativamente à sua composição mineralógica. Nestes casos a sinalética adoptada foi substituída pelas percentagens determinadas nos difractogramas, depois devidamente reconvertidas para o valor referente aos Filossilicatos. Assim, o somatório das percentagens dos minerais argilosos será igual ao valor constante no campo destinado aos Filossilicatos.

O Quadro XLI é um excerto do Anexo IV, no qual constam os resultados composicionais das amostras que foram submetidas aos ensaios tecnológicos.

Quadro XLI - Composição mineral das amostras submetidas aos ensaios tecnológicos

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Xisto	A120		5%	35%	5%	45%	45%	3%	7%		
Margas	A1			63%		63%	7%	4%		4%	22%
	A1A0			X		68%	9%			5%	17%
	A5	17%	28%	15%	7%	67%	15%	7%		4%	7%
Argila	A112		2%	24%	9%	35%	41%	6%	7%	4%	7%
	A117	5%	X	26%	27%	58%	28%	3%	5%	4%	2%
Dolomia	A16						3%			8%	89%
Areia P-P	A10		x	17%	37%	54%	36%	4%	3%	2%	1%
	A118		x	x		19%	41%	24%	16%		

A amostra A120 corresponde a um xisto da Formação de Mira com elevado grau de alteração, sendo, por isso, rica em Filossilicatos, contendo também Quartzo em proporção equivalente. Os Feldspatos potássicos e calco-sódicos surgem como minerais acessórios. O difractograma do agregado orientado correspondente, realça o maior contributo da Ilite e o menor contributo da Clorite e da Caulinite.

O difractograma da amostra total da marga A1 (Figura 74) evidencia que se trata de uma marga rica em Filossilicatos (Fil), entre os quais domina a Ilite (I) e que contem teor forte de Dolomite (D). O Quartzo (Q), o Feldspato potássico (FK) e a Calcite (C) ocorrem como minerais acessórios.

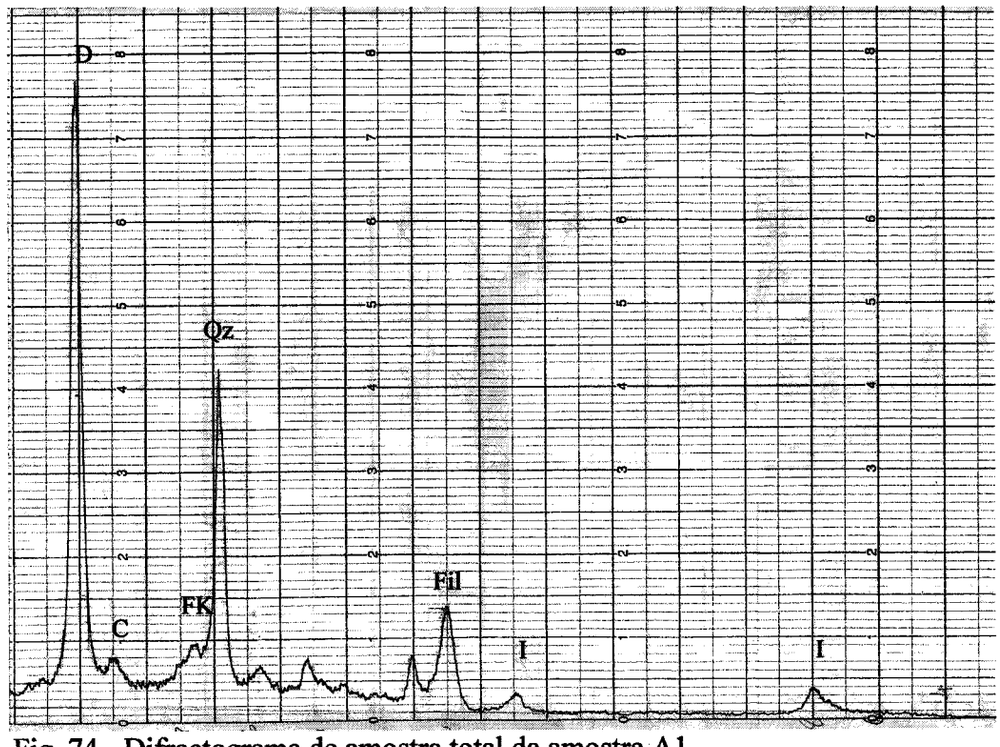


Fig. 74 - Difractograma de amostra total da amostra A1

O tratamento de agregados orientados com glicerol e aquecimento a 300 ºC e a 500ºC (Figura 75) revela a presença de um Interestratificado irregular Ilite-Esmectite (IE), no entanto a deficiente definição do seu máximo de difracção correspondente não permite a determinação da sua área e consequente participação na composição quantitativa da marga A1. O máximo de difracção (001) da Ilite (I) surge realçado com os tratamentos térmicos, como seria de esperar.

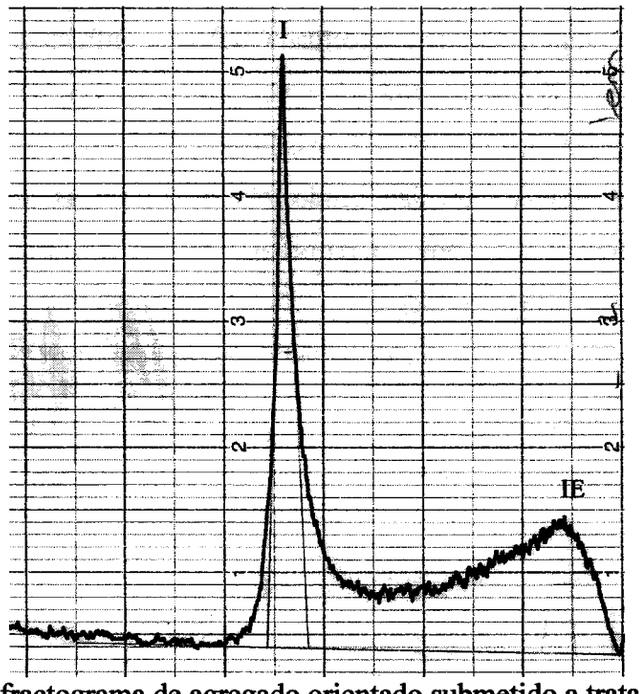


Fig. 75 - Difractograma de agregado orientado submetido a tratamento com glicerol e aquecimento a 500 ºC

A amostra A1A0 (Figura 76) em termos composicionais parece ser muito semelhante à amostra A1, apresentando 68 % de Filossilicatos e17 % de Dolomite. Dos Filossilicatos presentes, a Ilite é dominante. O Quartzo e a Calcite apresentam-se como minerais acessórios.

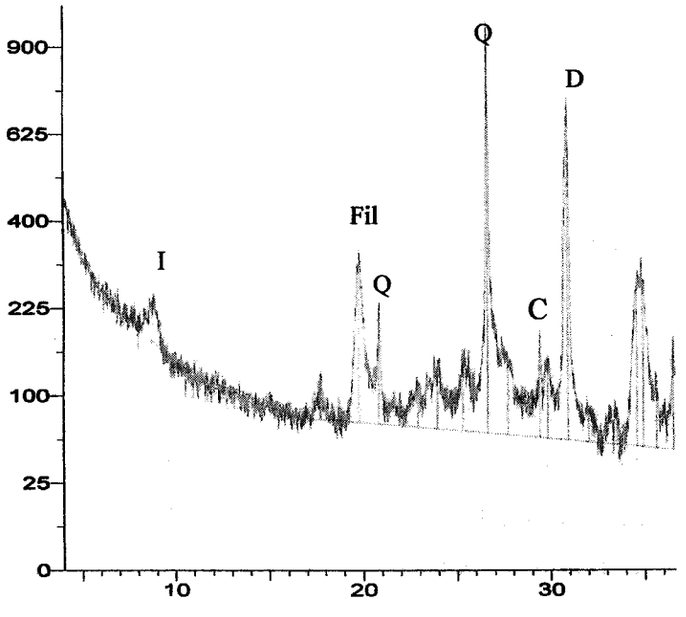


Fig. 76 - Difractograma de amostra total da amostra A1A0

A análise semiquantitativa efectuada sobre o difractograma correspondente à amostra total (Figura 77) da amostra A5, revela uma componente maioritária de minerais argilosos, tendo-se estimado 67 % de Filossilicatos (Fil). O Quartzo (Q) surge no cortejo mineralógico com alguma expressão, sendo o Feldspato potássico (FK), a Calcite (C) e a Dolomite (D) minerais acessórios. Ainda no mesmo difractograma foram identificados os máximos de difracção correspondentes às reflexões basais (001) da Caulinite (K) e da Ilite (I) e ainda um outro que, não sendo conclusivo, indicia a presença ou de Clorite (Cl) expansiva ou de Esmectite (E).

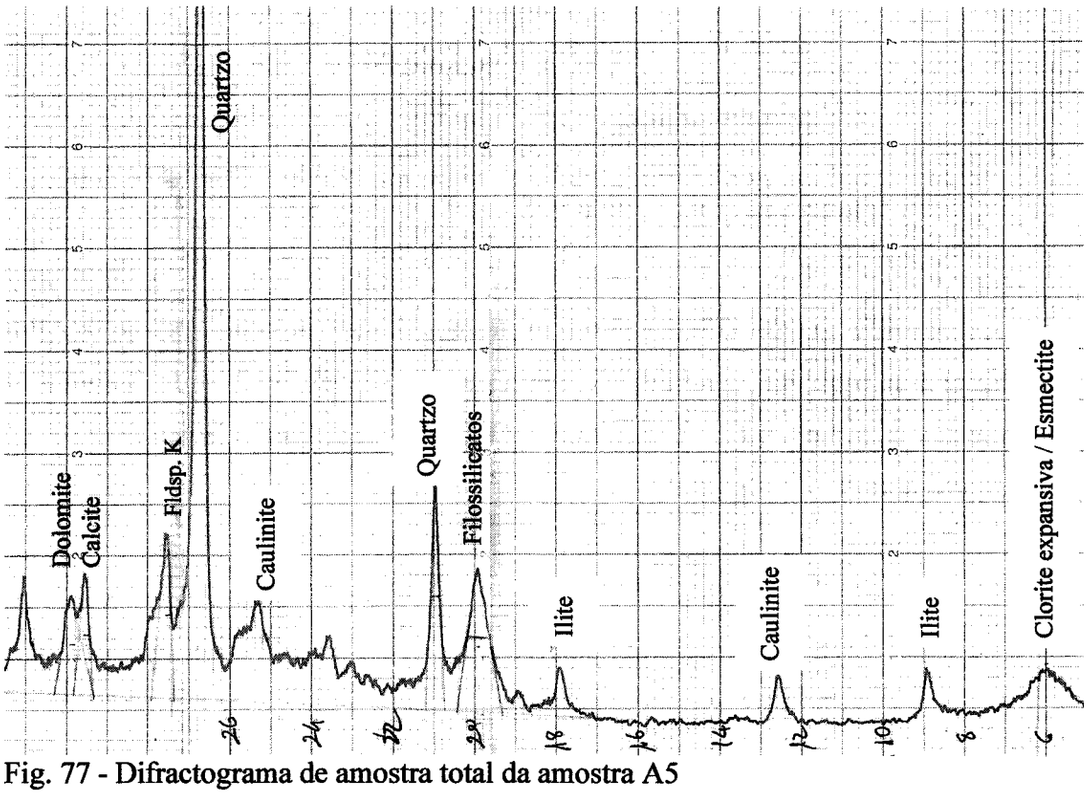


Fig. 77 - Difractograma de amostra total da amostra A5

A amostra A5 para além de ter sido submetida a análise por DRX, na fracção inferior a 63 μm, foi igualmente estudada em agregados orientados da fracção de grão inferior a 2 μm. O difractograma desta fracção no estado natural, revela uma reflexão bem definida a 6,3° 2θ, mostrando uma presença assinalável de Esmectite e/ou Clorite. As reflexões (001) da Ilite (I) e da Caulinite (K) também se encontram muito bem definidas. No tratamento com glicerol, para além das reflexões atrás referidas, vislumbra-se encostada à reflexão (001) da Esmectite (E), a reflexão (001) da Clorite (Cl), tal como se pode observar na Figura 78.

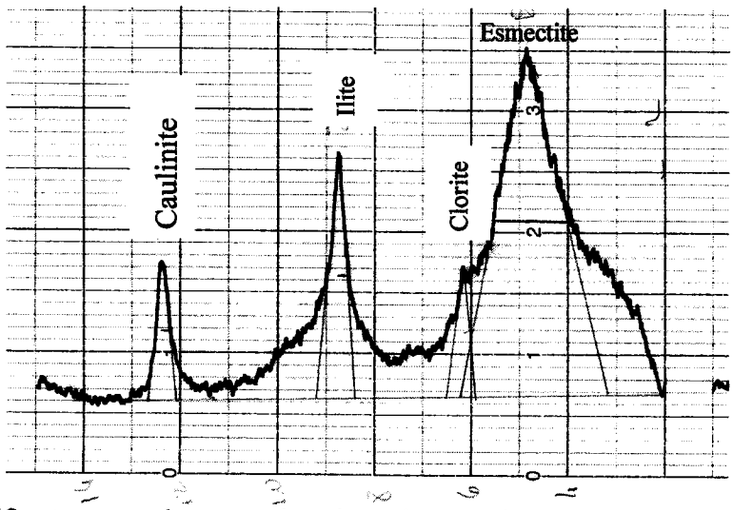


Fig. 78 - Difractograma de agregado orientado, tratado com glicerol da amostra A5

Com o tratamento térmico a 300 ºC (Figura 79), surge a reflexão (001) da Ilite a (8,85º 2θ) a que corresponde o espaçamento 10 Å.

Com o tratamento térmico a 500 ºC (Figura 80) a reflexão (001) da Clorite torna-se mais evidente, visto a Esmectite colapsar. A reflexão que, ocorrendo a 12,34º, poderia ser atribuída à Caulinite, desapareceu completamente a 500 ºC. O facto de, a esta temperatura permanecer visível a reflexão (001) da Clorite, é indicativo de que esta deve possuir carácter aluminoso, pois quando o seu carácter é ferroso a estrutura da Clorite colapsa a 500 ºC.

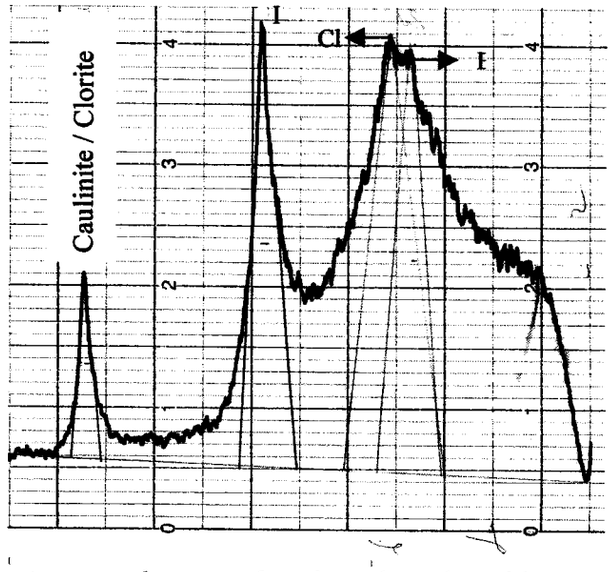


Fig. 79 - Difractograma de agregado orientado, submetido a tratamento térmico a 300 ºC, da amostra A5

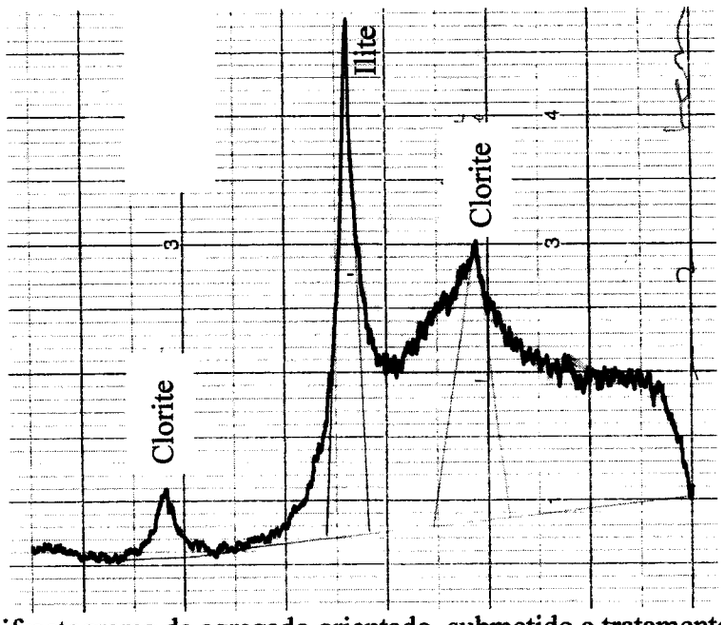


Fig. 80 - Difractograma de agregado orientado, submetido a tratamento térmico a 500 ºC, da amostra A5

A amostra A112, colhida no local de Cabeço do Barro, corresponde a uma argila datada do Oxfordiano-Kimeridgiano. O difractograma de raios X revela que a amostra é rica em Filossilicatos (Fil) e Quartzo (Q), sendo acessórios o Feldspato potássico (FK), a Plagioclase (P), a Calcite (C) e a Dolomite (D) (Figura 81). O difractograma da amostra total, à semelhança do difractograma da marga A5, evidencia ainda a existência de Ilite (I) e Caulinite (K), com máximos de difracção mais pronunciados do que sucedia naquela marga, surgindo igualmente uma reflexão a 6,3° (2θ), denunciando a presença de Esmectite (E) ou Clorite (Cl).

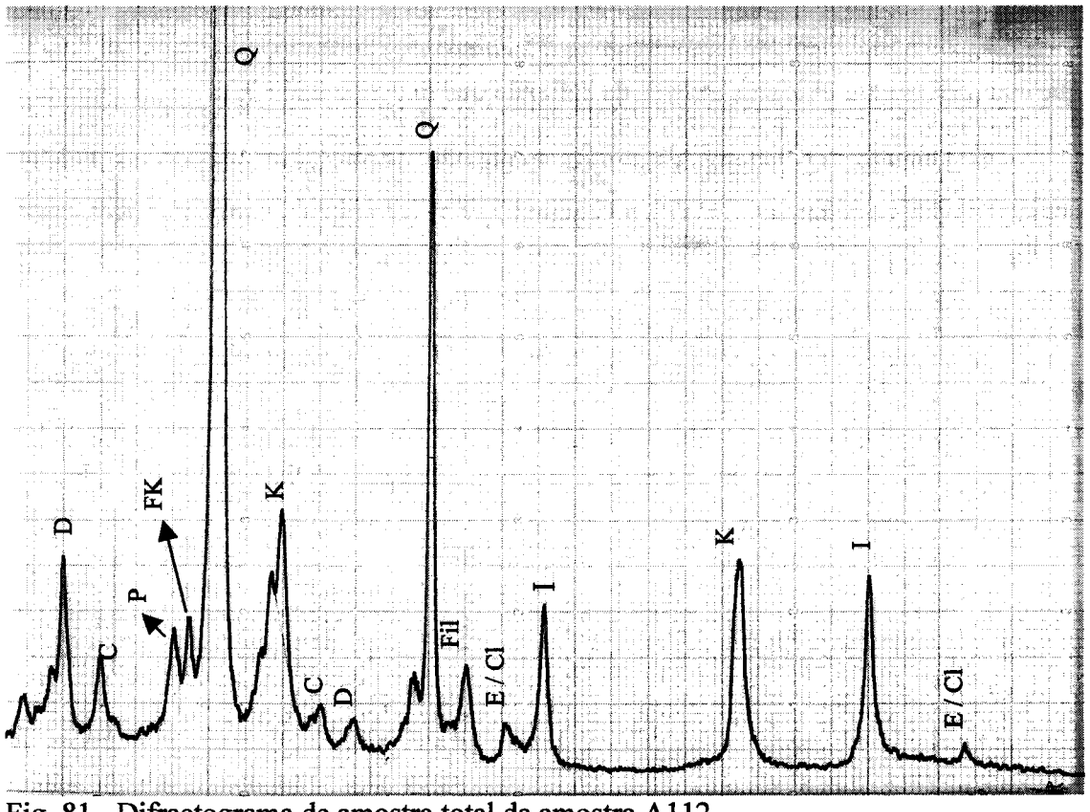


Fig. 81 - Difractograma de amostra total da amostra A112

Os difractogramas dos agregados orientados, quer no estado natural, quer após tratamento com glicerol e tratamento térmico, revelam uma reflexão a 6,3° (2θ) referente à reflexão (001) da Clorite (Cl), outra reflexão a ~12° (2θ) correspondente à reflexão (001) da Caulinite (K) que coincide com a reflexão (002) da Clorite (Cl), sobressaindo ainda a reflexão (001) da Ilite (I) a 8,85° (2θ), tendo a análise semiquantitativa demonstrado que a amostra A112 corresponde a uma argila ilítica.

A amostra A117 corresponde a uma argila datada do Plio-Plistocénico que ocorre intercalada em areias e cascalheiras que revestem as zonas altas e aplanadas da região. Macroscopicamente a amostra A117 apresenta algumas semelhanças com a amostra A120 que corresponde a xisto alterado. Também, no que diz respeito à composição química as semelhanças são notórias, no entanto os difractogramas de raios X e os resultados da análise semiquantitativa revelam algumas diferenças na composição mineralógica. Por sua vez, o difractograma de amostra total (Figura 82) da amostra A117 revela algumas semelhanças com o difractograma de amostra total da amostra A5. Tal como se verifica nesta amostra, também na amostra A117 os Filossilicatos estão representados pelas

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

reflexões bem definidas da Caulinite (K), da Ilite (I) e da Esmectite, ou da Clorite, ainda que esta seja menos evidente através da reflexão que ocorre a 6,3° (2θ).

O Quartzo (Q) ocorre com uma expressão considerável, sendo os Feldspatos potássicos (FK) e calco-sódicos (P), a Calcite (C) e a Dolomite (D), minerais acessórios.

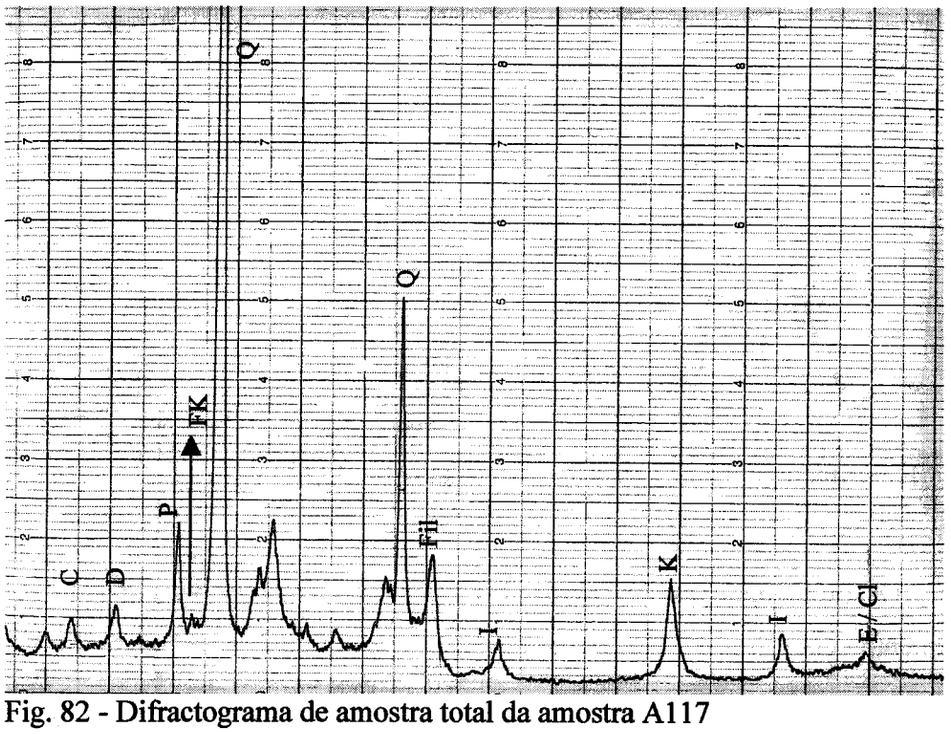


Fig. 82 - Difractograma de amostra total da amostra A117

Os difractogramas dos agregados orientados, submetidos a tratamento com glicerol, mais uma vez são semelhantes aos difractogramas da marga A5, submetida ao mesmo tratamento, surgindo a reflexão (001) da Clorite encostada à reflexão (001) da Esmectite, mas com a Ilite e a Caulinite apresentando reflexões mais desenvolvidas e perfeitas (Figura 83).

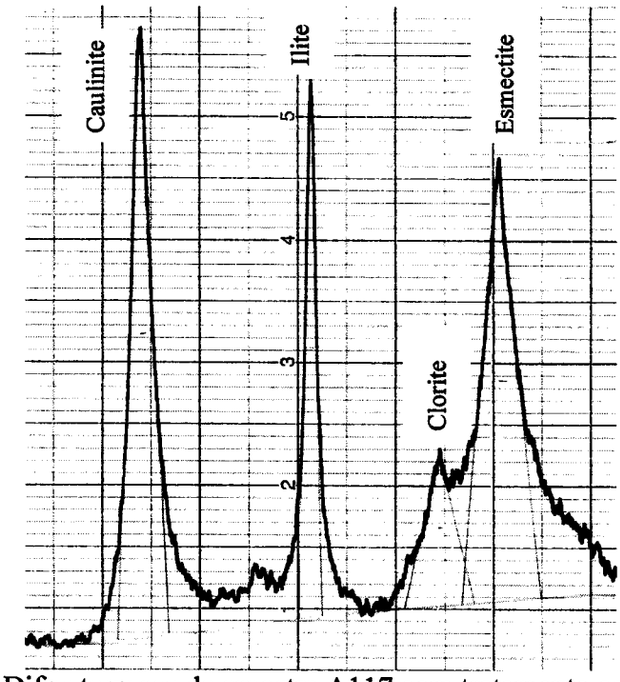


Fig. 83 - Difractograma da amostra A117 com tratamento com glicerol

O tratamento térmico a 300 ºC e a 500 ºC aponta para a existência de um mineral argiloso de estrutura interestratificada, no entanto a forma irregular da reflexão específica correspondente não permite identificá-lo.

A análise semiquantitativa efectuada não inclui a Clorite pelo facto desta possuir poder reflector muito reduzido, quando a amostra é submetida a tratamento com glicerol. Por outro lado, os difractogramas referentes aos tratamentos térmicos revelaram-se inconclusivos quanto à presença da Clorite, visto que, a reflexão que surge a 12,34º no difractograma correspondente a 300 ºC, inclui também a reflexão (001) da Caulinite (Figura 84), pois esta a 300 ºC permanece ainda por destruir. O difractograma correspondente a 500 ºC não revelou a reflexão (002) da Clorite a 12,34º (2θ). No entanto, no Quadro XLI, relativamente à composição mineral, é feita referência à existência deste mineral.

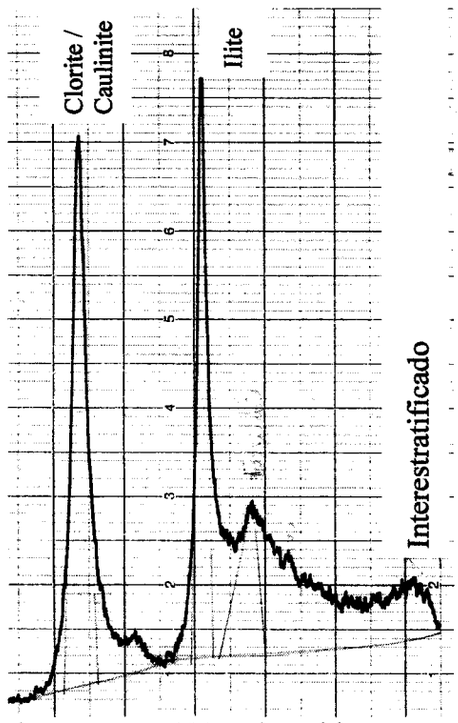


Fig. 84 - Difractograma da amostra A117, submetida a tratamento térmico a 300 ºC

A amostra A16 corresponde a uma dolomia do Hetangiano – Retiano. Proporcionou um difractograma muito simples que, reflecte o facto de ser uma amostra com características quase monominerálicas, onde o mineral predominante é a dolomite com 89% e os minerais acessórios são a Calcite com 8 % e o Quartzo com 3 %.

A amostra A10 corresponde a uma areia do Plio-Plistocénico, sendo uma das litologias mais representativas na região, formando depósitos marinhos e continentais de areias avermelhadas e alaranjadas.

A análise semiquantitativa do difractograma de amostra total (Figura 85) revela tratar-se de uma areia com uma forte componente argilosa, onde a Ilite (I) e a Caulinite (K) estão representadas. O outro mineral principal é o Quartzo (Q), sendo que, ambos os Feldspatos alcalino e calco-alcalino, a Calcite e a Dolomite são minerais acessórios.

O difractograma de agregado orientado submetido a aquecimento a 500 ºC revelou uma reflexão a 12,34º (2θ), reflexão essa que, normalmente é característica da Caulinite. No entanto, à temperatura de 500 ºC a Caulinite já teria sido destruída, pelo que a reflexão referida deverá ser da Clorite aluminosa, porém este mineral não foi incluído na análise semiquantitativa devido à fraca definição da sua reflexão específica, tendo somente sido registada a sua presença.

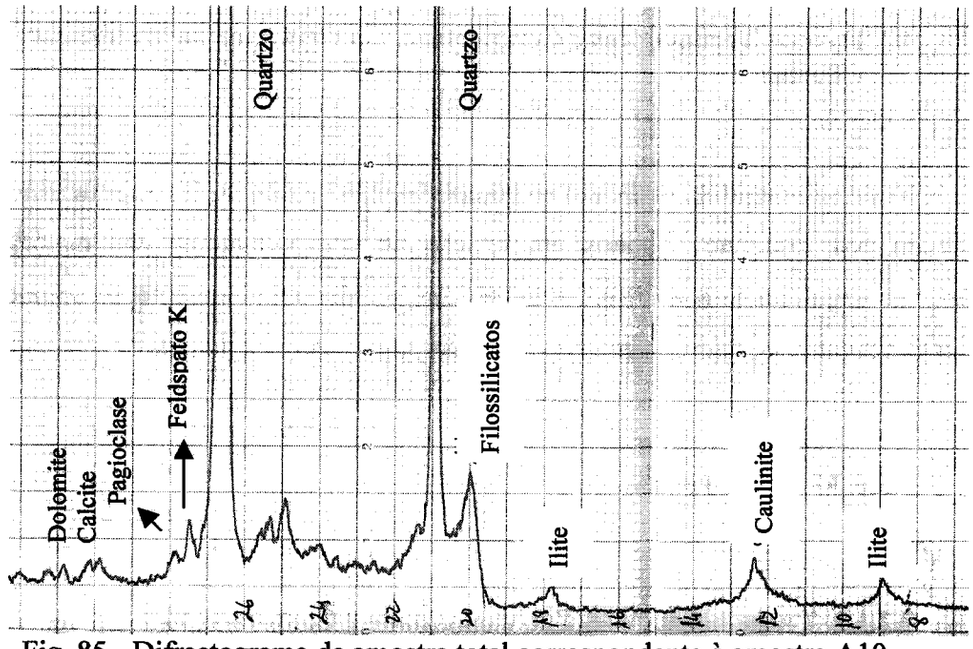


Fig. 85 - Difractograma de amostra total correspondente à amostra A10

A areia A118 apresenta características ligeiramente diferentes das restantes areias. O Quartzo revela-se predominante, com 41 %, seguindo-se o Feldspato-K com 24 %, e depois os Filossilicatos, entre os quais prevalecem a Ilite e a Clorite. Com 16 % ocorre o Feldspato calco-sódico (Figura 86).

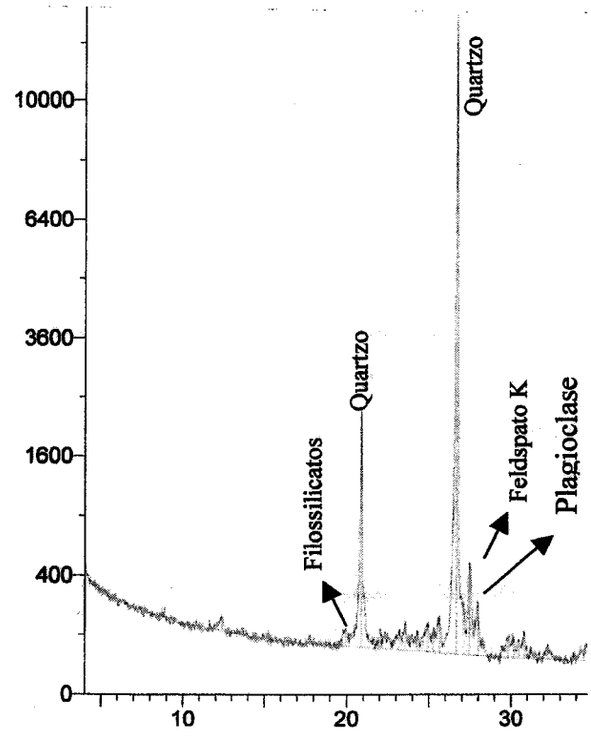


Fig. 86 - Difractograma de amostra total da amostra A118

8.2. Ensaios Tecnológicos e Comportamento Cerâmico de Matérias-Primas e Pastas

Neste sub-capítulo, dedicado ao comportamento cerâmico faz-se, inicialmente, uma avaliação dos resultados obtidos em relação ao comportamento das matérias-primas cerâmicas, seguindo-se a análise dos resultados obtidos relativamente ao comportamento das pastas cerâmicas, formuladas com as matérias-primas seleccionadas.

8.2.1. Matérias-Primas

8.2.1.1. Trabalhabilidade, Extrusabilidade e Conformação

Tal como foi devidamente explicado no capítulo dedicado às metodologias de trabalho, as amostras das matérias-primas foram, inicialmente, moídas num moinho de maxilas e seguidamente peneiradas no peneiro ASTM, nº 10 (2 mm). As tomas de material (3 a 4Kg) sofreram uma diluição com o auxílio de um agitador e, foram postas a secar em placas de gesso até adquirirem plasticidade suficiente para a sua moldagem e extrusão.

Intimamente relacionada com a trabalhabilidade de uma matéria-prima está a plasticidade, propriedade essa já analisada no ponto 8.1.4. e que por sua vez está dependente do teor de humidade.

No Quadro XLII constam os índices de plasticidade determinados pelo método da Concha de Casagrande e os valores de humidade de extrusão (base húmida), para cada uma das matérias-primas. Para além das matérias-primas usadas na constituição das pastas foram também submetidas aos ensaios, as amostras A49 (arenito do Triásico), A56 (marga calcítica), A119 (xisto são) e A121 (xisto alterado), para uma melhor caracterização destas litologias e, para determinar até que ponto poderiam servir como matérias-primas, apesar das reservas e suas localizações não serem as mais favoráveis.

Quadro XLII - Índices de plasticidade e teores de humidade de extrusão (base húmida)

Amostras	IP (%)	Humidade (%)
A1	10	19,0
A1A0	12	22,1
A5	22	27,4
A10	8	14,1
A118	NP	
A112	19	21,6
A117	33	24,0
A120	6	19,1
A16	NP	
A49	17	20,3
A56	34	32,3
A119	8	18,6
A121	11	24,2

Não havendo propriamente uma correlação marcante entre o índice de plasticidade e o teor de humidade (Figura 87) verifica-se no entanto, uma tendência geral para um aumento de humidade de extrusão à medida que aumenta o valor do índice de plasticidade.

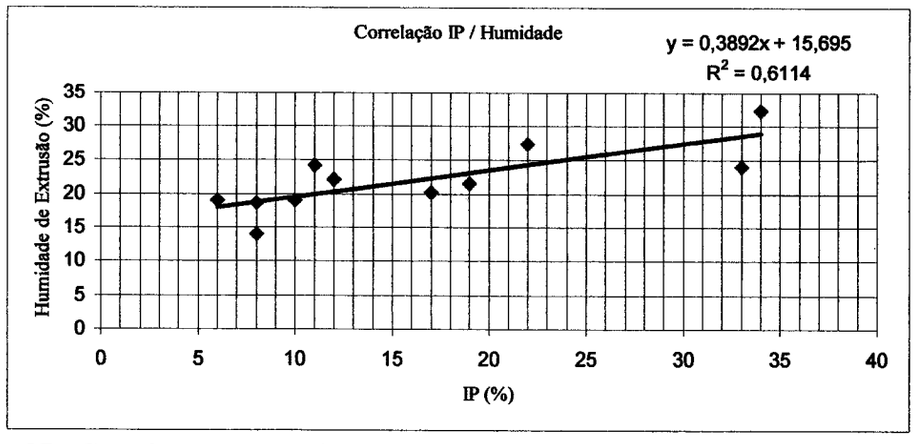


Fig. 87 - Correlação entre índice de plasticidade e a percentagem de humidade de extrusão (base húmida)

Como seria de esperar os materiais menos argilosos e com uma participação maior de minerais não argilosos apresentam, tendencialmente, IP menores, exigindo também menores quantidades de água para adquirirem alguma plasticidade. No entanto, a tolerância à variação dos teores de humidade é muito menor que nas matérias-primas mais plásticas.

Do que se expõe a seguir é importante distinguir o índice de plasticidade determinado laboratorialmente pelo método da Concha de Casagrande, ou pelo método do Penetrómetro e o termo plasticidade, normalmente associado à maior ou menor facilidade de moldagem de uma determinada matéria-prima, só perceptível quando esta é manuseada.

A dolomia A16 e a areia A118, não foram submetidas a ensaios tecnológicos pelo facto da ausência de plasticidade não permitir a conformação de provetes. Estes ainda foram diluídos com o auxílio do agitador, mas a secagem em placa de gesso foi demasiado rápida, tornando-se impossível a sua trabalhabilidade e moldagem.

A areia A10 não obstante a sua forte componente argilosa, apresentou má trabalhabilidade, facto reflectido na extrusão e na conformação dos provetes, tendo havido dificuldade na obtenção de corpos de prova perfeitos, pois uma grande maioria surgia porosa e gretada.

A marga A1 apresentou fraca trabalhabilidade, reflectindo-se numa má extrusão e conformação de provetes, apresentando-se alguns com alguma porosidade.

A marga A1A0 já apresentou melhor plasticidade que a amostra A1, no entanto a extrusão foi difícil, tendo os provetes apresentado também alguns defeitos, antevendo-se valores relativamente baixos de resistência mecânica em cru.

A marga A5 sendo uma das que apresentou maior índice de plasticidade, graças à quantidade e ao tipo de minerais argilosos que a constitui e à escassa existência de minerais inertes como a Calcite e a Dolomite, revelou-se ser uma amostra com boa plasticidade e boa trabalhabilidade, facilitando assim a extrusão e a conformação dos corpos de prova.

A marga A56 apesar de não ter sido seleccionada para constituir uma pasta cerâmica, foi sujeita aos ensaios tecnológicos, apresentando um índice de plasticidade bastante alto. No entanto, contra todas as expectativas, mostrou-se de difícil trabalhabilidade, com má plasticidade, revelando também má extrusabilidade e conformação dos provetes, apresentando-se estes muito frágeis. Estamos em crer que este comportamento, determinante para a sua rejeição, se deve ao facto da grande percentagem do mineral Calcite (47 %) existente nesta marga.

A amostra de grés A49 mostrou-se com boa plasticidade e boa trabalhabilidade, tendo-se reflectido na extrusão e conformação dos provetes.

A argila A112 após secagem nas placas de gesso, revelou-se uma matéria-prima com boa plasticidade, facilmente moldável, tendo a lastra sido facilmente extrudida, resultando provetes perfeitos.

A argila A117 apresentou características semelhantes à argila A112, revelando-se igualmente como uma matéria-prima mais gorda que todas as outras analisadas, dando boa resposta na extrusão e conformação dos provetes.

As três amostras de xisto revelaram características diferentes. O xisto são que constitui a amostra A119 foi aquele que apresentou piores resultados na extrusão, revelando má extrusabilidade, só possível com frequente humedecimento da pasta, visto perder água com facilidade. Os provetes mostraram-se ser de má qualidade, em grande parte devido à elevada granularidade da amostra, apesar de ter sido passada pelo peneiro 2mm, devido à forma lamelar das suas partículas. Por este facto, optou-se por passar a amostra num laminador, diminuindo assim a granularidade e obtendo-se uma amostra mais graduada granulometricamente. Apesar desta operação, a amostra mostrou-se igualmente de difícil extrusão e os provetes com defeitos.

O xisto A121 foi aquele que apresentou melhores resultados em termos de trabalhabilidade, mostrando muito boa conformação dos seus provetes.

O xisto A120 foi o escolhido para ser incorporado nas pastas cerâmicas, devido às suas grandes reservas e ao seu forte estado de alteração, muito argilizado, tendo apresentado uma trabalhabilidade e extrusabilidade razoáveis, bem reflectidas na qualidade dos seus provetes.

De referir, por último, o índice de plasticidade deste xisto que se mostrou ser inferior ao índice de plasticidade de xisto A119, concluindo-se assim, que a trabalhabilidade e facilidade de moldagem de uma pasta está fortemente condicionada pela granulometria e forma dos grãos das partículas que constituem uma pasta.

8.2.1.2. Secagem

Como já foi referido no Capítulo 7, a secagem é um dos estágios mais importantes no processo cerâmico, devido aos reajustes naturais e às variações de volume que os corpos cerâmicos sofrem, até atingirem uma humidade de equilíbrio durante esta fase do

processo. Também a resistência mecânica é uma propriedade fundamental a ter em conta, na medida em que os corpos cerâmicos, não tendo ainda passado por uma fase de cozedura que lhes confere maior robustez, têm que ser manipulados e, como tal, deverão possuir uma resistência suficiente para que se não verifiquem danos estruturais.

No Quadro XLIII constam os valores referentes às percentagens de rehidratação, retracção verde-seco e resistência mecânica à flexão que foram registados nos corpos de prova secos. Na Figura 88 estão projectados os valores do Quadro XLIII, juntamente com as percentagens de humidade de extracção.

Quadro XLIII - Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem

Amostras	Rehidratção (%)	Retracção Verde/Seco (%)	RMF (Kgf/cm^2)	Cor
A1	**11,61**	**4,27**	**19,10**	**Castanha**
A1A0	**13,28**	**6,96**	**18,05**	**Castanha**
A5	**12,87**	**10,20**	**98,55**	**Castanha**
A56	14,95	8,04	33,40	Bege
A112	**6,67**	**4,97**	**31,99**	**Castanha clara**
A117	**9,92**	**7,68**	**76,87**	**Bege**
A10	**4,92**	**5,50**	**13,19**	**Castanha**
A49	6,19	5,69	35,42	Castanha
A119	6,62	5,74	5,19	Cinza
A120	**5,42**	**4,10**	**12,60**	**Castanha clara**
A121	3,29	2,86	5,00	Branca

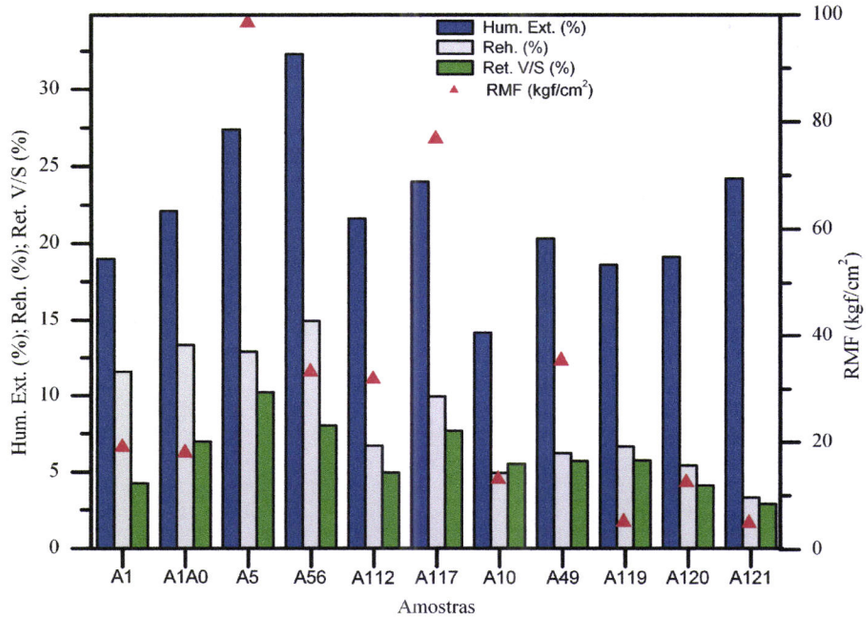


Figura 88 - Parâmetros relativos ao comportamento das matérias-primas durante a secagem

Pela análise do gráfico anterior pode observar-se uma ténue proporcionalidade entre a humidade de extrusão e a retracção linear verde-seco. De facto, os valores parecem indicar um aumento da retracção para valores superiores de humidade de extrusão, verificando-se apenas excepções nas amostras A56 e A121. Na marga A56 a retracção diminui ligeiramente, por exemplo, comparativamente com a marga A5, apesar da humidade de extrusão ser superior, devendo-se tal facto à grande participação de Calcite que, a esta temperatura funciona como inerte, mesmo tendo na sua constituição 22 % de Esmectite. Em contrapartida a marga A5 apresenta-se pobre em minerais inertes, tendo uma forte participação de minerais argilosos, nomeadamente Esmectite, que influenciarão fortemente a retracção.

Debruçando-nos sobre os valores da retracção das matérias-primas seleccionadas para a formulação das pastas, verificamos que, à excepção da marga A5, todas as outras apresentam valores muito próximos, com a marga A1 e o xisto A120 a serem aquelas com retracções menores, com 4,27 % e 4,10 %, respectivamente. A amostra A10 apesar de ser uma areia, chega a possuir uma retracção maior que a marga A1, por efeito do teor relativamente grande (54 %) de minerais argilosos na sua matriz.

Outro aspecto merecedor de apreciação tem a ver com as retracções verificadas nas margas A1A0 e A1. A mistura composta por dois tipos cromáticos de marga, A0 e A1, revela uma retracção superior à marga A1. Tal, deve-se ao facto da marga A1 ser uma marga dolomítica e a marga A1A0 conter uma porção significativa de A0, marga com uma forte componente argilosa, na qual os carbonatos são acessórios (ver DRX e composição química). Também a granularidade de ambas as amostras deverá ser tida em conta, visto a marga A1A0 possuir D_{50} = 20 μm, enquanto que a marga A1 possui D_{50} = 60 μm, facto que revela que na amostra A1A0, 50 % das suas partículas têm tamanho inferior a 50 % das partículas da amostra A1.

De uma maneira geral, pode afirmar-se que as retracções obtidas se situam dentro dos valores normais (< 10 %).

O Anexo V contém um quadro resumo dos resultados obtidos no ensaio de resistência mecânica à flexão das matérias-primas, bem como a descrição macroscópica dos provetes em cada uma das temperaturas estudadas.

Relativamente à resistência mecânica à flexão, as matérias-primas A5 e A117 foram aquelas que apresentaram os valores mais altos, 98,55 Kgf/cm^2 e 76,87 Kgf/cm^2,

respectivamente, muito por força da participação significativa de minerais argilosos nas suas composições e do tamanho fino dos grãos que as constituem. Na matéria-prima A117 50 % das partículas têm grão < 7 μm, possuindo portanto granularidade inferior à da matéria-prima A5 (50 % < 60 μm), reflectindo-se tal, obviamente, na rehidratação dos seus provetes após secagem – A117 (9,92 %) e A5 (12,87 %).

As margas A1 e A1A0, a areia A10 e o xisto A120, pelos valores de RMF obtidos, revelaram-se ser matérias-primas magras, nas quais uma vez mais a composição mineralógica é fundamental, bem como a distribuição dimensional dos seus grãos.

Relativamente à rehidratação, as argilas A112 e A117 apresentam valores inferiores aos apresentados pelas margas. Mais uma vez, admitimos que a distribuição granulométrica está a condicionar o comportamento dos provetes, visto as argilas possuírem uma granularidade bastante inferior à das margas, proporcionando-lhes assim possuírem estruturas mais fechadas. No entanto, a quantidade de Quartzo existente na constituição das argilas também condicionará fortemente a rehidratação, visto tratar-se de um mineral com pouca ou nenhuma apetência para adsorver moléculas de água, nas suas superfícies, facto que não se passa com os minerais argilosos, particularmente os expansivos, que possuem maior apetência para fixação de água. Assim, a elevada rehidratação verificada nas margas deve-se, fundamentalmente, à sua forte componente argilosa.

Por fim, a areia A10 e o xisto A120 são as matérias-primas que apresentam os valores menores de rehidratação, passando-se o mesmo na retracção, parâmetros condicionados pelo tipo de Filossilicatos presentes (Ilite /mica), pela quantidade de Quartzo e também pela distribuição dimensional do grão.

8.2.1.3. Cozedura

Os corpos de prova submetidos a cozedura, sofreram gradientes térmicos diferenciados (Figura 89), conforme a temperatura final de cozedura previamente estabelecida (900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC).

No caso da temperatura máxima de cozedura 900 ºC, até ser atingida a temperatura de 550 ºC, os provetes foram submetidos a uma velocidade de aquecimento de 100 ºC/h; de

seguida até ser atingida a temperatura de 900 ºC, utilizou-se um gradiente de aquecimento de 999 ºC/h; por fim, depois de atingida a temperatura de 900 ºC, manteve-se um patamar de aquecimento durante 10 minutos.

Para a cozedura a 1000 ºC os provetes foram submetidos a aquecimento até 600 ºC ao ritmo de 100 ºC/h; atingida esta temperatura o gradiente de aquecimento passou para 999 ºC/h até ser atingida a temperatura de 1000 ºC, após o que se observou na curva de aquecimento um patamar durante 30 minutos.

A cozedura a altas temperaturas aumenta a probabilidade de se verificarem desfasamentos de temperatura nas diferentes secções do interior do forno. Por este facto, e de forma a garantir o perfeito desenvolvimento de todas as reacções e da cozedura pretendidas, aumentou-se o patamar de 10 para 30 minutos à temperatura de 1000 ºC.

As temperaturas máximas de cozedura foram determinadas com vários anéis de Buller, Refª 55, dispersos pelo forno, tendo-se obtido temperaturas de cozedura entre 1000ºC e 1050 ºC.

Na cozedura a 1100 ºC o gradiente térmico foi igual ao da cozedura anterior, com a diferença de que o gradiente de 999 ºC/h foi utilizado até ser atingida a temperatura de 1100 ºC; atingida esta temperatura registou-se um patamar de 30 minutos.

A temperatura máxima de cozedura foi igualmente determinada com o auxílio de vários anéis de Buller de Refª 27, também colocados em diferentes locais do forno, tendo-se obtido temperaturas entre 1100 ºC e 1120 ºC.

Em todas as cozeduras, o arrefecimento deu-se de forma natural, não sendo possível a obtenção da sua curva, visto o forno laboratorial não o permitir.

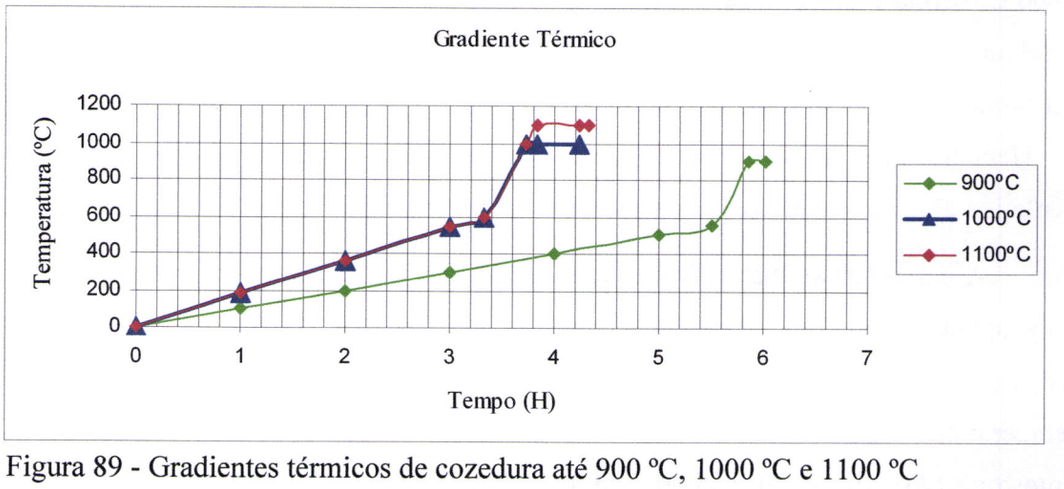


Figura 89 - Gradientes térmicos de cozedura até 900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC

8.2.1.3.1. Transformações Minerais

As variações volumétricas e as transformações minerais que as matérias-primas proporcionaram durante o aquecimento/arrefecimento, são facilmente detectadas com o recurso à análise térmica-dilatométrica (Figura 90) e à análise por Difracção de Raios X (Figura 91).

Os estudos por Difracção de Raios X (DRX) efectuados em provetes cozidos a 1100 °C, permitem observar o cortejo mineralógico existente àquela temperatura, bem como as novas fases cristalinas de alta temperatura.

A curva termo-dilatométrica da amostra A1 mostra um aumento gradual da dilatação linear, induzido pela expansão natural das partículas quando aquecidas, passando despercebida a temperatura crítica de 573 °C, à qual se verifica uma dilatação considerável, devido à inversão polimórfica do Quartzo-α para o Quartzo-β.

Perto de 870 °C dá-se uma rápida contracção, coincidente com o início da sinterização e da vitrificação, ocorrendo um rearranjo estrutural das partículas.

Por volta de 950 °C regista-se uma dilatação provocada pela existência de carbonatos, neste caso Dolomite. A dilatação, graças à evolução de CO_2, por decomposição da Dolomite, contribuindo tal facto para aumentar a porosidade.

No arrefecimento verifica-se que o efeito da inversão do Quartzo-β para o Quartzo-α, a 573 °C, mais uma vez, não tem expressão.

O difractograma da amostra A1A0 (Figura 91) depois de sujeita a cozedura a 1100°C, revela a presença de Enstatite ($MgSiO_3$), proveniente da recombinação de SiO_2 resultante do colapso da estrutura dos silicatos, com MgO resultante do colapso da estrutura da Dolomite existente nesta amostra. O difractograma revela também a presença de Hematite que, tal como a Enstatite, não produz alterações volumétricas no corpo cerâmico. Por fim, o Quartzo também se encontra presente de forma significativa.

A curva termo-dilatométrica da amostra A1A0 apresenta um traçado diferente do da amostra A1, graças ao contributo da marga A0. De facto, a amostra A1A0, tratando-se de uma matéria-prima menos rica em Dolomite, faz com que a dilatação observada à temperatura de 950 °C, na amostra A1, devido à forte presença de carbonatos, agora na amostra A1A0, seja muito menos acentuada. Por outro lado, a curva termo-dilatométrica,

revelou que a matéria-prima A1A0, foi aquela que mais retraiu durante a sinterização, muito provavelmente devido ao facto de apresentar o mais alto teor em K_2O, graças à Ilite presente, proporcionando uma vitrificação mais acentuada. Tratando-se de uma marga rica em Ilite ela mostra uma certa estabilização entre 600 ºC e 850 ºC (temperatura que antecede imediatamente a brusca retracção observada), estabilização essa mais evidente do que na amostra descrita anteriormente.

À temperatura da inversão do Quartzo-β para o Quartzo-α, isto é a 573 ºC, também não se verificam alterações volumétricas.

A curva termo-dilatométrica da marga A5 revela uma ligeira retracção entre 197 ºC e 300 ºC, devido à existência de Esmectite e Clorite, minerais particularmente sensíveis à libertação de água zeolítica ou de absorção e também à evolução de alguma água estrutural, isto é, à desidroxilação dos minerais argilosos.

A partir de 300 ºC observa-se uma ligeira dilatação, sendo que a inversão do Quartzo à temperatura de 573 ºC é perfeitamente inexpressiva, atingindo uma estabilização entre 600 ºC e 800 ºC. Por volta desta última temperatura dá-se uma primeira quebra brusca da curva, correspondendo à segunda contracção do corpo cerâmico, relacionada com o início da sinterização e com o rearranjo das partículas. Apesar de nunca deixar de contrair a marga A5 revela uma atenuação de retracções por volta de 880 ºC, para logo de seguida, por volta de 970 ºC se registar novo incremento na retracção do corpo cerâmico, estando este comportamento relacionado com a fase de solução/precipitação e, provavelmente, com o início da formação da fase cristalina de alta temperatura do tipo Espinela (γ-Al_2O_3).

No arrefecimento a curva possui um declive gradual, não ocorrendo alterações significativas no volume dos provetes.

A Difracção de Raios X (DRX) da marga A56 cozida a 1100 ºC mostra a presença de Hematite, mineral que normalmente confere uma tonalidade vermelha-acastanhada aos provetes, para além de Quartzo, Mulite e Enstatite. Estas últimas fases resultam da combinação da alumina (Al_2O_3) livre proveniente do colapso da estrutura dos Filossilicatos e do magnésio (MgO) resultante do colapso da Dolomite, com a sílica (SiO_2), contribuindo assim, para a contracção do corpo cerâmico e do encerramento dos poros. A marga A56, rica em Esmectite e fortemente calcítica, apresenta entre 100 ºC e 200 ºC uma expansão mais acentuada, destacando-se da tendência geral da curva dilatométrica. De facto, por

volta de 109 ºC há um incremento na dilatação do corpo, devido à libertação do vapor de água que, ao encontrar resistência à sua passagem, dentro do corpo cerâmico, provoca um empolamento. De seguida, observa-se uma retracção acentuada entre 170 ºC e 282 ºC, graças à libertação da água zeolítica, reacção típica dos minerais do grupo da Esmectite. A partir desta temperatura regista-se uma dilatação progressiva até por volta de 765 ºC, temperatura à qual se verifica uma brusca retracção, coincidente com o início da sinterização. Por volta de 951 ºC, tal como sucede com a curva termo-dilatométrica da amostra A1, regista-se uma inversão provocada pela existência de Calcite, tornando-se o declive da curva mais acentuado do que o observado na marga A1, devido à maior quantidade de carbonatos presentes na marga A56.

O difractograma da argila A112 põe em evidência o Quartzo, com um máximo de difracção bem definido e proeminente a 26,34º 2θ, registando-se ainda a presença de Hematite, Mulite e Anortite ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$). A argila A112 proporciona uma curva termo-dilatométrica que exibe uma dilatação gradual até por volta de 573 ºC, temperatura para a qual se nota um aumento da dilatação devido à inversão polimórfica de Quartzo-α para Quartzo-β para depois se registar uma ligeira estabilização entre 740 ºC e 870 ºC. Esta estabilização tem a ver com o facto da argila ser ilítica, sabendo-se que a água estrutural da Ilite está fortemente ligada e solvatando os catiões intercalares, essencialmente de potássio, sendo por isso mais difícil a sua evolução.

Sensivelmente, a partir de 870 ºC, há uma rápida retracção do corpo cerâmico, marcando o início da sinterização. Durante o arrefecimento, nota-se uma ligeira inflecção na zona da inversão polimórfica do Quartzo.

À argila A117 corresponde um difractograma que revela uma forte presença de Quartzo e, onde foram identificados Hematite, Mulite e Feldspato Potássico, este último, por não ter sofrido ainda fusão completa. A curva termo-dilatométrica muito semelhante à da argila A112 mostra uma dilatação constante até à temperatura de inversão do Quartzo, na qual se nota um ligeiro incremento da dilatação para de seguida estabilizar entre 670 ºC e 880 ºC revelando um patamar superior ao da argila A112. Esta estabilização, tal como naquela amostra, tem a ver com o facto desta matéria-prima possuir uma forte participação do mineral Ilíte. A partir de 880 ºC tem início a sinterização, resultando daí uma forte contracção do corpo cerâmico. No arrefecimento, a contracção faz-se sentir de forma mais ténue até ser atingida de novo a temperatura de inversão do Quartzo β → Quartzo α, onde a curva se mostra mais pronunciada.

A amostra A49, colhida na Formação do Grés de Silves, proporciona uma curva termo-dilatométrica muito semelhante à da amostra A117 pelo que a sua interpretação é idêntica.

As amostras de Xisto, A119, A120 e A121, proporcionaram difractogramas muito semelhantes entre si, nos quais são identificados Quartzo, Hematite e Mulite. As curvas termo-dilatométricas, igualmente semelhantes entre elas, revelam uma dilatação mais acentuada que as outras matérias-primas, para as baixas temperaturas, sendo ainda salientada por volta da temperatura de inversão do Quartzo-α para Quartzo-β. Mais uma vez se constata uma certa estabilização na variação volumétrica dos corpos cerâmicos, entre 700 ºC e 900 ºC, para de seguida se dar o início da sinterização, com uma forte retracção. No arrefecimento, observa-se ainda um pequeno incremento na retracção por volta de 573ºC.

A matéria-prima A10 proporciona uma curva termo-dilatométrica completamente diferente das restantes matérias-primas. Ela inicia-se com uma acentuada dilatação do corpo para as baixas temperaturas, tomando a curva um declive mais acentuado por volta da temperatura de 573 ºC. A 600 ºC nota-se uma certa estabilização da variação volumétrica, para de seguida à temperatura próxima de 900 ºC se observar uma rápida retracção, relacionada com o início da sinterização e com o rearranjo textural das partículas. À semelhança da amostra A5, também na amostra A10 se verifica uma leve atenuação na retracção por volta de 940 ºC, coincidindo com a fase de solução/precipitação, aumentando o declive da curva novamente a uma temperatura próxima de 1025 ºC. No arrefecimento os corpos de prova desta amostra não evidenciam variações de volume até à temperatura de 573 ºC, na qual sofrem uma retracção acentuada. A amostra A10 foi a única do lote de amostras submetidas ao ensaio termo-dilatométrico, cujo volume final dos seus provetes não sofreu retracção, terminando a sua curva acima do eixo referente aos 0,0 %.

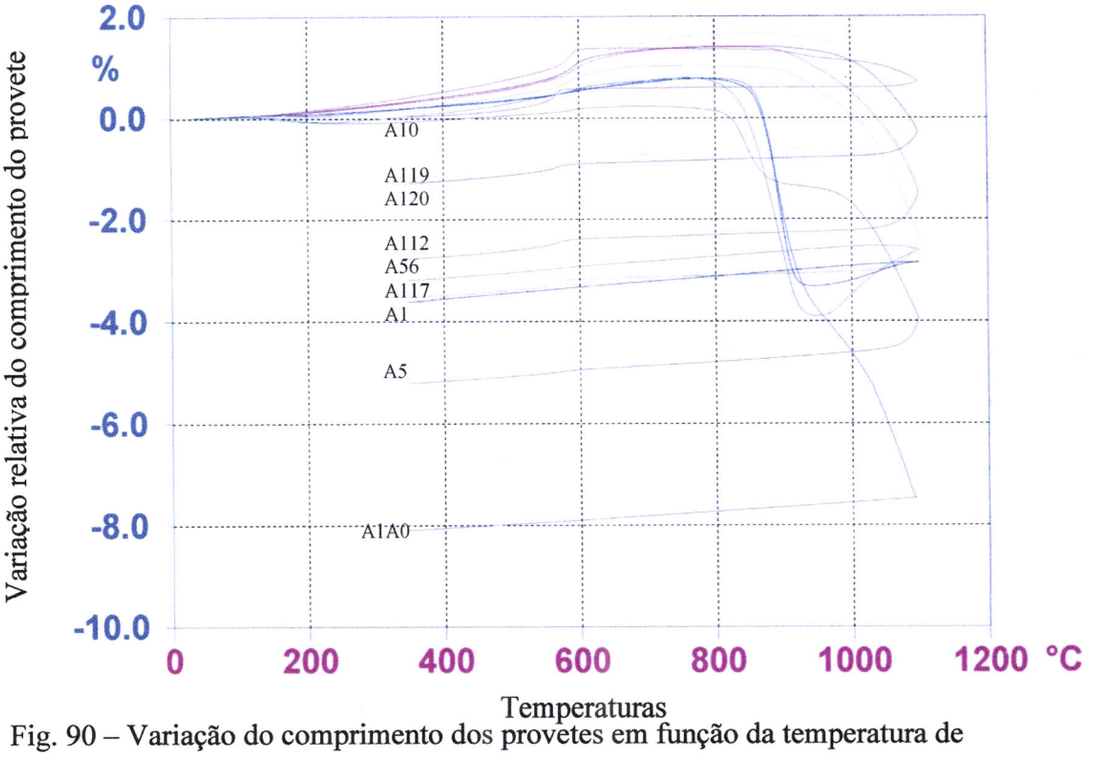


Fig. 90 – Variação do comprimento dos provetes em função da temperatura de aquecimento

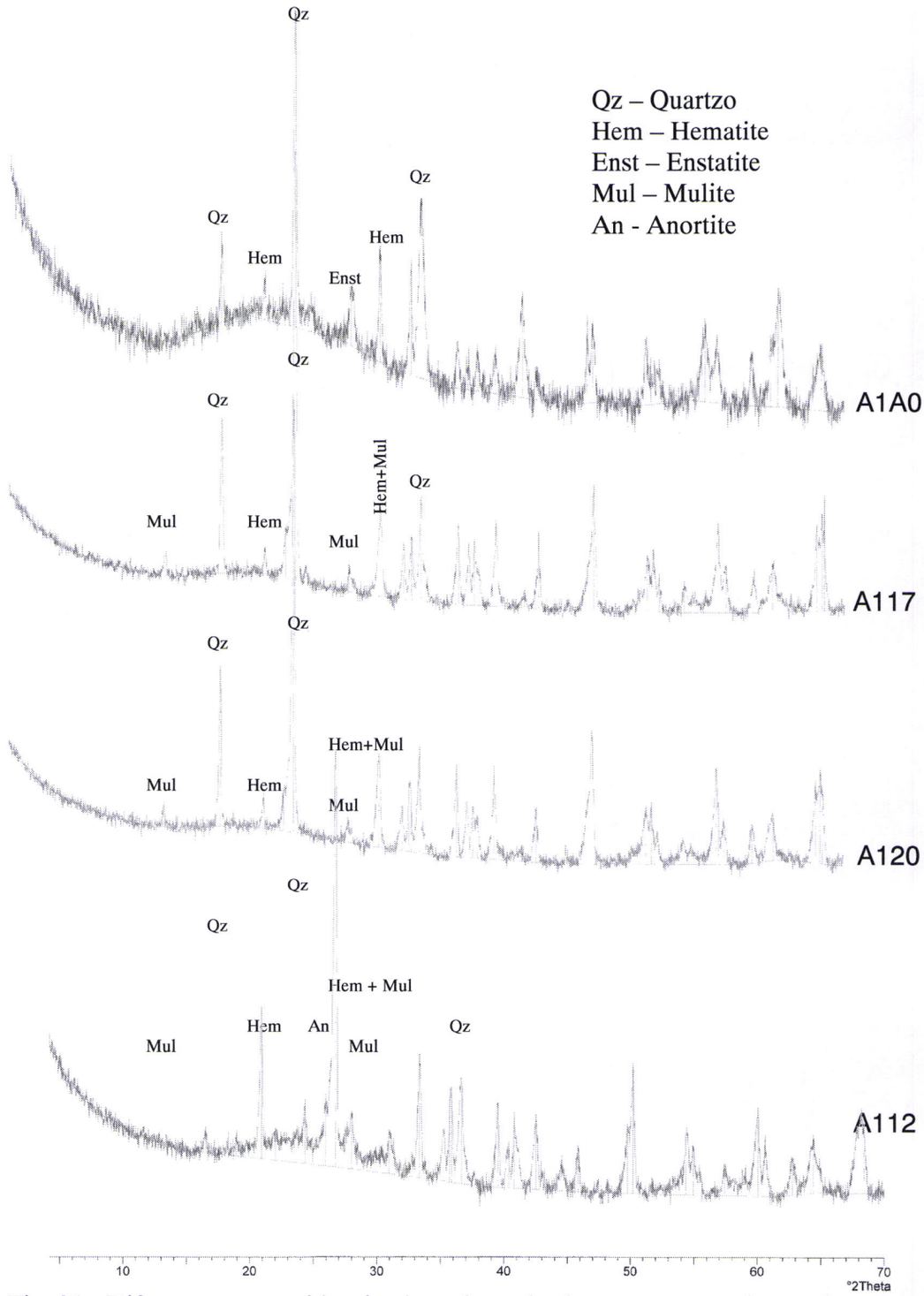


Fig. 91 - Difractogramas evidenciando as fases de alta temperatura observadas nas matérias-primas cozidas

8.2.1.3.2. Cozedura a 900 ºC

Os valores referentes às propriedades cerâmicas dos provetes cozidos até 900 ºC figuram no Quadro XLIV e, a sua representação gráfica consta na Figura 92. Assim, do quadro constam: valores referentes à retracção dos provetes obtida após cozedura a 900ºC, relativamente aos mesmos provetes secos; retracções totais ou verde/cozido a 900 ºC, relacionando o valor da retracção obtida após cozedura, com o valor da retracção em verde (50 mm); resistências mecânicas à flexão; absorção de água, após submersão dos provetes durante um período não inferior a 24 h; eflorescências; aspectos cromáticos dos provetes.

A determinação da temperatura do forno foi efectuada com o auxílio de um Anel de Buller, nº55.

Quadro XLIV - Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 900 ºC

Amostras	**Ret. S/C (%)**	**Ret. T (%)**	**RMF (Kgf/cm2)**	**Absorção (%)**	**Eflor.**	**Cor**
A1	0,07	4,33	59,11	24,06	-	Castanha
A1A0	0,02	6,98	36,14	20,21	-	Castanha
A5	1,43	12,51	262,11	13,29	-	Castanha
A56	+0,55	7,53	41,77	33,09	-	Bege
A112	+1,34	3,69	106,63	21,01	-	Castanha clara
A117	+0,24	7,46	117,47	18,68	Branca*	Castanha clara
A10	+1,02	4,54	12,13	12,27	-	Castanha
A49	+0,67	5,06	26,27	18,54	-	Castanha
A119	+4,89	1,13	8,74	23,82	-	Castanha clara
A120	+2,58	1,62	22,39	20,00	-	Castanha clara
A121	+1,27	1,62	6,87	30,77	-	Salmão

* Escassa

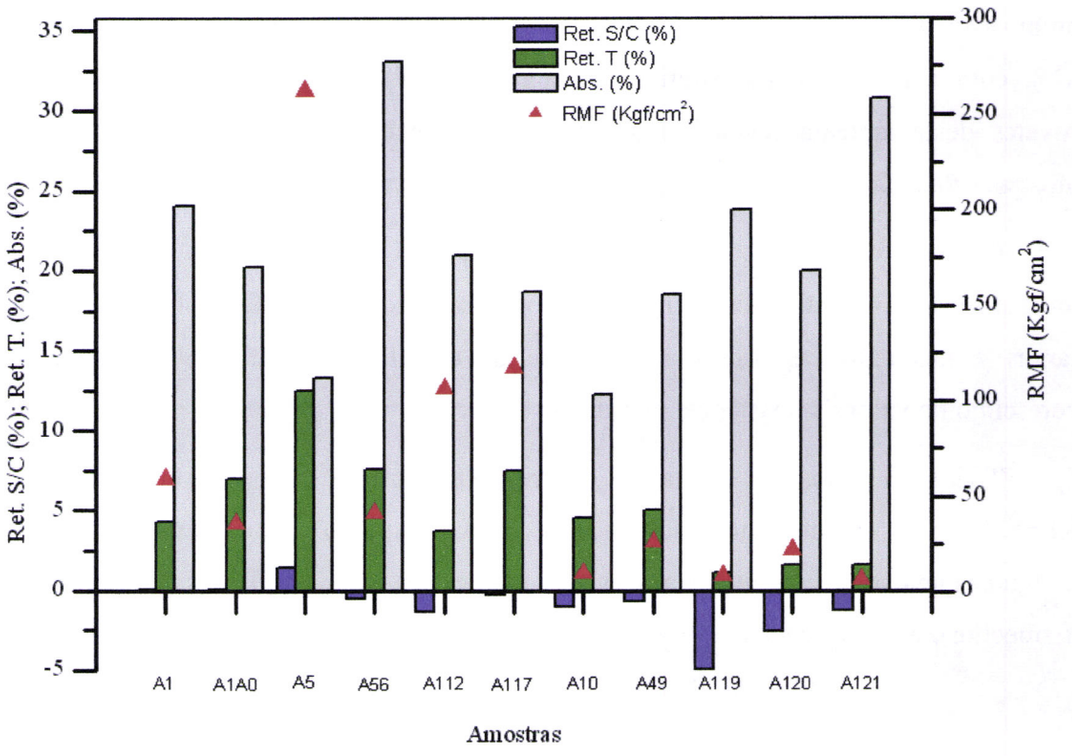


Fig. 92 - Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 900 ºC

Relativamente à retracção seco/cozido, os valores que no Quadro XLIV figuram com o sinal "+" indicando que houve dilatação e não retracção, na Figura 92 posicionam-se abaixo do eixo das abcissas.

Relativamente às retracções seco/cozido, somente as amostras A1, A1A0 e A5 evidenciaram retracções; as restantes amostras revelaram dilatações, com especial relevo para as amostras de xisto A119 e A120.

A marga A56, mostrou uma dilatação graças à sua forte componente calcítica (47%), responsável pelo aumento de porosidade, bem patente no seu elevado valor de absorção (33,09 %), sobrepondo-se ao efeito contrário desencadeado pela Esmectite.

No que diz respeito às retracções totais é a amostra A5 a que apresenta maior retracção, devido à sua composição mineralógica, na qual a Esmectite e a Clorite têm participação significativa.

Quanto à resistência mecânica à flexão são as amostras com maior componente argilosa, aquelas que apresentam os maiores valores, destacando-se mais uma vez a amostra A5, seguindo-se as amostras A117 e A112. De referir, o facto dos provetes da amostra A5 terem revelado, pontualmente, algumas eclosões calcárias devido à

combinação do CaO, produzido pela decomposição dos carbonatos ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$), com a humidade atmosférica formando $Ca(OH)_2$. Não obstante este factor, os provetes desta amostra revelaram as maiores resistências mecânicas, do conjunto de amostras estudadas.

Comparativamente com a resistência mecânica observada nos provetes secos, constata-se um aumento substancial nos provetes cozidos a 900 ºC, particularmente nas margas e nas amostras argilosas. Somente as amostras A10 e A49 revelaram um decréscimo no valor da resistência mecânica.

Todas as amostras revelaram valores elevados de absorção de água, tendo contribuído para isso diferentes factores, tais como: composições fortemente carbonatadas de algumas amostras, capacidade adsorvente de alguns minerais argilosos, particularmente a Esmectite e granularidade das amostras.

8.2.1.3.3. Cozedura a 1000 ºC

No Quadro XLV constam os valores relativos às propriedades cerâmicas dos provetes cozidos a 1000 ºC. Na Figura 93 estão representados graficamente os parâmetros de cozedura analisados.

A confirmação da temperatura de cozedura foi obtida com o auxílio ao Anel de Buller nº 55.

Quadro XLV - Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 1000 ºC

Amostras	Ret. S/C (%)	Ret. T (%)	RMF (Kgf/cm2)	Absorção (%)	Cor
A1	3,40	7,52	153,88	18,65	Bege
A1A0	6,49	13,00	188,56	7,07	Castanha
A5	3,48	14,33	273,20	8,63	Castanha
A56	0,39	8,40	-	-	-
A112	3,46	8,26	187,69	16,57	Castanha clara
A117	1,22	8,81	130,26	16,72	Castanha clara
A10	+0,47	5,06	14,71	12,90	Castanha
A49	2,14	7,71	94,65	14,91	Castanha
A119	+2,97	2,94	104,12	19,16	Castanha clara
A120	1,04	5,09	110,50	15,95	Castanha clara
A121	+0,07	2,79	83,89	25,94	Salmão

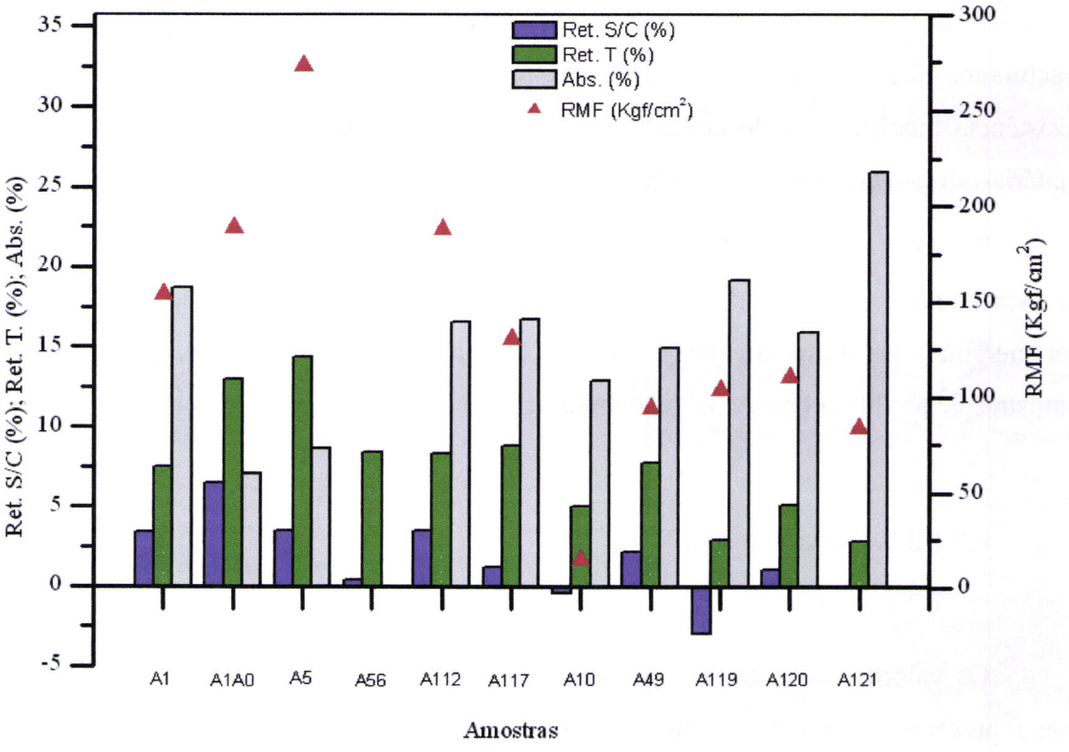


Fig. 93 - Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 1000 ºC

Pela análise do quadro e do gráfico constata-se que à temperatura de 1000 ºC as amostras A10, A119 e A121 ainda revelam alguma dilatação, em relação aos provetes secos.

Na retracção total, as margas A1A0 e A5 são aquelas que proporcionam maiores retracções, sendo a areia A10 e os xistos A119 e A121 as matérias-primas em que se evidenciam retracções menos acentuadas.

De uma maneira geral nota-se uma tendência para retracções maiores nas matérias-primas com componentes argilosas mais abundantes, estando este parâmetro intimamente relacionado com a distribuição granulométrica dos grãos.

Na resistência mecânica à flexão nota-se um aumento considerável dos valores, em relação às resistências obtidas para a temperatura de 900 ºC.

Por observação do gráfico, relativamente à absorção e à retracção total, nota-se uma ligeira tendência para um comportamento oposto destes dois parâmetros, isto é, quanto maior for a retracção total, menor será a absorção, justificada pela densificação e fechamento, em termos de porosidade, do corpo cerâmico.

Relativamente à marga A56 os provetes apresentaram-se completamente fracturados, facto que tornou impossível a realização do ensaio para a determinação da resistência mecânica, tendo contribuído para isso a forte componente carbonatada desta matéria-prima e também a dimensão dos seus grãos.

De uma maneira geral, os provetes das amostras de marga, xisto e areia, apresentaram-se com superfícies ligeiramente texturadas, algo rugosas, evidenciando o carácter mais grosseiro do grão destas matérias-primas; pelo contrário, os provetes das amostras de argila A112 e A117 revelaram-se perfeitos, exibindo superfícies lisas.

8.2.1.3.4. Cozedura a 1100 °C

Os valores referentes aos parâmetros determinados à temperatura de 1100 °C e a sua representação gráfica podem ser visualizados respectivamente no Quadro XLVI e Figura 94.

As temperaturas máximas de cozedura, foram registadas com o recurso ao Anel de Buller nº 27.

Quadro XLVI - Propriedades cerâmicas das matérias-primas cozidas a 1100 °C

Amostras	**Ret. S/C (%)**	**Ret. T (%)**	**RMF (Kgf/cm^2)**	**Absorção (%)**	**Cor**
A1	4,50	8,58	159,02	20,12	Bege
A1A0	4,90	11,51	184,62	0,87	Castanha
A5	5,84	16,44	382,39	0,67	Esverdeados
A56	+1,39	6,76	62,27	41,22	Bege Esverdeados
A112	6,85	11,48	415,58	2,60	Castanha avermelhada
A117	5,11	12,40	197,33	5,99	Castanha
A10	+0,32	5,19	19,74	11,69	Castanha
A49	3,61	9,09	128,77	11,51	Castanha
A119	0,04	5,78	239,42	10,10	Castanha escura
A120	3,14	7,11	116,28	10,93	Castanha escura
A121	2,67	5,45	165,60	14,38	Bege

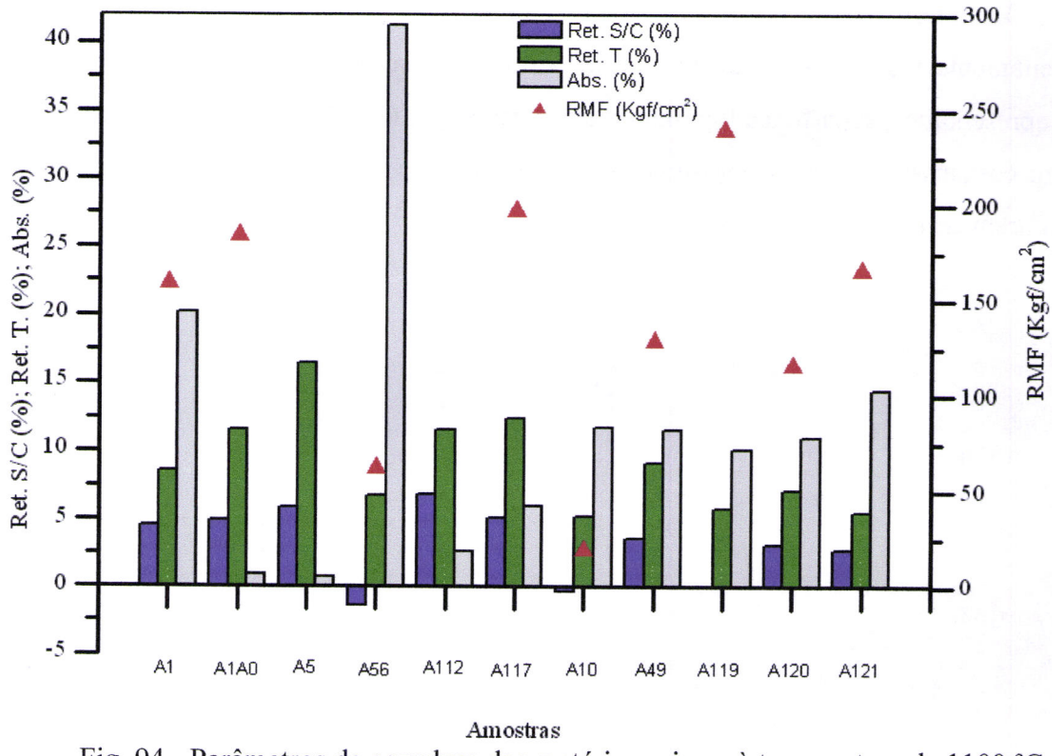


Fig. 94 - Parâmetros de cozedura das matérias-primas à temperatura de 1100 ºC

Na retracção seco/cozido as amostras A56 e A10 mostraram ainda dilatações, correspondendo-lhes, por isso, as menores retracções totais, a par com os valores obtidos nas amostras de xisto A119 e A121.

Mais uma vez, as matérias-primas com maior componente argilosa revelaram maiores retracções totais.

Ao nível das margas, a marga A5 ainda revelou um aumento substancial da resistência mecânica, no entanto a marga A1 mostrou um valor semelhante ao obtido para a temperatura de 1000 ºC, enquanto que a marga A1A0 revelou um decréscimo da resistência.

Relativamente à marga A56 foi possível obter-se provetes suficientemente perfeitos que permitiram a execução do ensaio de rotura, revelando, no entanto, um valor bastante baixo de RMF.

Com excepção do xisto A119, as amostras que mostraram maiores retracções totais, exibiram também maiores resistências mecânicas e, por conseguinte, menores absorções, reflectindo assim as estruturas mais fechadas e com menor porosidade dos provetes obtidos.

De referir ainda o aspecto completamente vitrificado dos provetes da marga A1A0, perfeitamente visível na Figura 95, sendo bastante diferentes dos provetes da marga A1 que apresentaram superfícies ligeiramente ásperas e gretadas. Estas últimas características foram comuns às restantes amostras, com excepção dos provetes da argila A117 que se mostraram com superfícies lisas.

Fig. 95 - Provetes da marga A1A0, cozidos a 1100 ºC

8.2.1.3.5. Evolução do Comportamento Cerâmico das Matérias-Primas à Temperatura de Secagem (110 °C) e às Temperaturas de Cozedura (900 °C, 1000 °C e 1100 °C)

Nos gráficos da Figura 96 faz-se uma abordagem comparativa do comportamento cerâmico de cada matéria-prima utilizada na formulação das pastas cerâmicas, para cada temperatura seleccionada.

Os parâmetros analisados são: retracção verde/seco, retracção total, resistência mecânica à flexão, rehidratação e absorção de água.

Apesar do ensaio de rehidratação ser diferente do ensaio de absorção, no primeiro caso os provetes estão somente submetidos a uma atmosfera húmida não sendo mergulhados em água, no segundo caso são mergulhados em água, sendo integrados os dois valores na mesma curva. O mesmo se passou com a retracção verde/seco e a retracção total obtida após cada cozedura.

Analisando a curva da Rehidratação/ Absorção, nota-se uma tendência geral para a diminuição da absorção para temperaturas cada vez mais altas, tendência essa que só é contrariada na marga A1, para a qual se verifica um ligeiro aumento da absorção para a temperatura de 1100 °C, denunciando a existência de carbonatos. No entanto, a marga A1A0, já revela uma tendência comum às outras matérias-primas, por certo, graças à participação da amostra A0 na sua constituição.

Comparativamente às rehidratações nota-se, como seria de esperar, um aumento substancial dos valores, pois, como foi dito, neste caso os provetes não se encontram submersos. Porém, na marga A5 a curva apresenta-se quase horizontal, entre o valor da rehidratação e o primeiro valor da absorção referente à cozedura de 900 °C. Mais uma vez está patente o carácter esmectítico do mineral argiloso predominante nesta marga, que se reflecte na sua elevada capacidade de absorção enquanto seca. Depois da primeira cozedura revela uma absorção equivalente, mas inferior a todas as outras, graças à sua forte retracção.

Relativamente à retracção total, o primeiro valor da curva, correspondente a 100 °C, diz respeito à retracção verde/seco, notando-se um valor muito próximo da retracção total observada após cozedura a 900 °C.

Para as temperaturas de 1000 ºC e 1100 ºC nota-se um ligeiro incremento nas retracções, excepção feita na marga A1A0 que revela uma ligeiríssima diminuição.

No que diz respeito à resistência mecânica à flexão, a maioria das amostras apresenta aumentos à medida que se observam temperaturas mais altas. No entanto, as amostras A1, A1A0 e A120, revelam valores de resistência muito próximos, para as temperaturas de 1000 ºC e 1100 ºC, com a amostra A1A0 a mostrar uma pequena descida neste valor, reflexo de alguma sobrecozedura e excesso de vidro na composição dos corpos cerâmicos. Este aspecto, também, se encontra evidenciado no registo de DRX, observando-se uma sobreelevação acentuada do fundo, entre 20º e 30º 2θ, típico da existência de vidro.

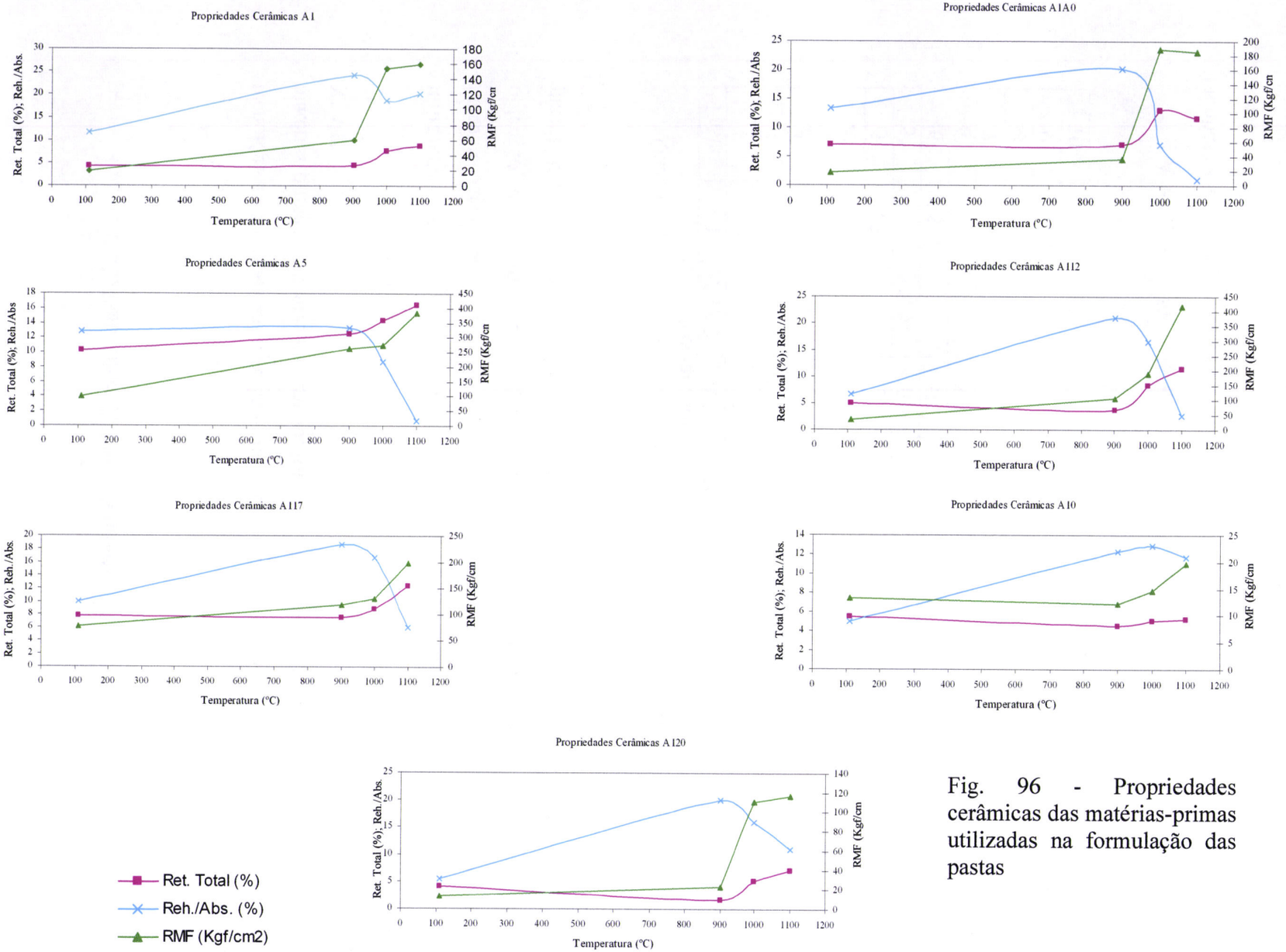


Fig. 96 - Propriedades cerâmicas das matérias-primas utilizadas na formulação das pastas

8.2.2. Pastas Cerâmicas

8.2.2.1. Trabalhabilidade, Extrusabilidade e Conformação

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização físico-química e tecnológica realizados às matérias-primas e, também nas potencialidades das reservas de matérias-primas aparentes no terreno, formularam-se as dez pastas, constantes no Quadro XLVII.

Estas pastas passaram também por um processo de diluição e homogeneização, utilizando-se para o efeito quantidade indeterminada de água e a acção de um agitador mecânico, tendo-se seguido um período de secagem das pastas em placas de gesso até à obtenção da quantidade adequada de humidade, que permitisse conferir alguma plasticidade e trabalhabilidade às pastas para posterior conformação por extrusão.

Quadro XLVII – Formulações das dez pastas preparadas com as matérias-primas seleccionadas

Pastas	A1	A1A0	A5	A10	A16	A112	A117	A118	A120
1							80%	20%	
2			50%			50%			
3			40%	10%		50%			
4	25%		25%			50%			
4`		25%	25%			50%			
5	20%		20%				60%		
5`		20%	20%				60%		
6	35%		5%				60%		
6`		35%	5%				60%		
7					10%		80%		10%
8		10%					80%		10%
9							80%		20%
10		20%					60%		20%

A pasta nº 1 foi preparada com a argila A117 e a areia quartzosa A118, tendo ambas as matérias-primas sido colhidas, no local de Barradinha, onde a areia cobre a argila, sendo consideráveis as reservas destes dois litótipos. É de notar que a argila que ocorre neste local já foi utilizada como matéria-prima para a construção de cerâmica estrutural,

pelo que se nos afigurava valer a pena a elaboração desta pasta, tendo participado ainda a argila A117 na elaboração da maioria das pastas, combinada com outras matérias-primas.

Estando perfeitamente caracterizada físico-quimicamente e tecnologicamente a argila A117 e, atendendo à existência de areia quartzosa no mesmo local, a realização de uma pasta com uma composição baseada nestas duas matérias-primas, afigurava-se-nos particularmente interessante, visto a areia permitir abrir a estrutura do corpo cerâmico, facilitando a sua secagem. Restava assim, submeter a pasta a ensaios tecnológicos para constatar se os resultados obtidos se situariam no intervalo dos parâmetros aceitáveis para o fabrico de peças de cerâmica estrutural.

Após o período de desidratação em placa de gesso, a amassadura manual para homogeneização da pasta revelou que a composição apresentava boa plasticidade e razoável trabalhabilidade. A qualidade dos provetes obtidos após extrusão, permitiu classificar esta pasta como sendo possuidora de boa extrusabilidade.

A pasta nº 2 constituída em percentagens iguais pela marga esmectítica A5 e pela argila A112, Plio-Plistocénica, colhida no Cabeço do Barro, revelou-se possuidora de boa plasticidade e, quando devidamente humedecida, mostrou também possuir boa trabalhabilidade. A extrusão revelou que a composição possuía boa extrusabilidade, tendo a lastra obtida apresentado alguma porosidade, não obstante os cuidados tidos durante a amassadura manual, com vista à redução de poros e eliminação do ar neles contidos. Tal facto é atribuído ao carácter mais argiloso das duas matérias-primas que constituíram a pasta número dois.

Como a pasta nº 2 se mostrou bastante plástica e, antevendo alguns problemas ao nível da retracção, formulou-se a pasta nº 3, que teve como variante da pasta anterior, a introdução da areia A10, que se admitia funcionar como desengordurante.

A pasta nº 3, durante a amassadura, foi facilmente perceptível o carácter arenoso, da matéria-prima recém adicionada. Todavia, a pasta mostrou-se facilmente moldável e com razoável extrusabilidade. A lastra, obtida após extrusão, revelou ainda alguma porosidade persistente.

A pasta nº 4 foi outra variante da pasta nº2, tendo-se substituído a areia A10 pela marga A1 num primeiro ensaio e, posteriormente, pela mistura A1A0, pretendendo-se com isto aumentar a resistência mecânica da argila A112. A pasta com a marga A1 na sua composição revelou muito boa moldagem e extrusabilidade. Com a mistura A1A0 a pasta

mostrou uma plasticidade razoável, no entanto, revelou má extrusabilidade, obtendo-se uma lastra porosa e provetes de má qualidade. Tal facto, não se deverá à pior plasticidade da mistura A1A0, relativamente à A1, pois o que se verifica é um índice de plasticidade, obtido pelo método da Concha de Casagrande, para a mistura A1A0 (12 %), ligeiramente superior ao obtido para a marga A1 (10 %). A existência de provetes mais porosos, na pasta onde entra a mistura A1A0 dever-se-á, provavelmente, às mesmas razões que as apontadas para a pasta nº 2.

A pasta nº 5, foi composta por 60 % da argila A117, e 40 %, igualmente divididos pelas margas A1 e A5. À semelhança do que aconteceu com a pasta anterior, também se elaborou outra pasta nº 5`, tendo-se substituído a marga A1 pela mistura das margas A1A0. Em ambos os casos as pastas revelaram boa plasticidade e boa conformação dos provetes.

A pasta nº 6 corresponde a uma formulação onde foram mantidas as mesmas matérias-primas que entraram na pasta nº 5, variando somente o contributo das duas margas, A1 e A5, tendo a marga A1 participado com 35 % e a marga A5 com 5 %. Mais uma vez se realizou também a experiência, substituindo a marga A1 pela mistura A1A0.

À semelhança do que se passou com as pastas onde ocorreu substituição da marga A1 pela mistura de margas A1A0, também na pasta nº 6 a conformação com a marga A1 revelou melhor extrusabilidade e conformação do que com a mistura A1A0, originando provetes, neste último caso, de má qualidade e porosos.

Mais uma vez, estamos em crer que a mistura de margas A1A0, torna as pastas ligeiramente mais "gordas", dificultando assim a sua amassadura manual e mantendo alguma porosidade que é revelada durante a extrusão.

A utilização de uma amassadura e homogeneização mecânica e uma extrusão em câmara de vácuo, garantiria seguramente a conformação de provetes mais perfeitos.

Convém recordar que a matéria-prima A1A0, é uma mistura das margas A1 e A0, não diferindo acentuadamente a sua composição mineralógica e química da marga A1. No entanto, granulometricamente, a mistura A1A0 apresenta para valor D_{50} igual a 20 μm, enquanto a marga A1 apresenta D_{50} igual a 60 μm, ou seja, a matéria-prima composta possui 50 % das partículas com dimensão inferior à das amostras simples, conferindo-lhe assim maior plasticidade.

As pastas nºs 7, 8, 9 e 10 correspondem a formulações nas quais foi introduzido o xisto A120 moído. Este foi misturado com marga, dolomia e argila.

Na formulação da pasta nº 7 foi incluída a argila A117 na proporção de cerca de 80%, o xisto A120 na proporção de 10 % e a dolomia A16, também na proporção de 10 %, tendo-se incorporado esta última matéria-prima depois de ser submetida a corte granulométrico de 500 μm. A pasta obtida revelou muito boa trabalhabilidade e extrusabilidade, tendo-se constatado uma boa conformação dos provetes.

A pasta nº 8 incorporou igualmente cerca de 80 % da argila A117, 10 % do xisto A120, tendo sido substituída em igual quantidade, a dolomia utilizada na pasta nº 7, pela marga A1A0. A pasta obtida mostrou boa plasticidade e, proporcionou uma boa conformação dos provetes.

A pasta nº 9 incluiu, somente, a argila A117 no teor de 80 % e xisto A120 em 20%, tendo-se revelado uma pasta com muito boa trabalhabilidade e extrusabilidade, proporcionando provetes perfeitos.

A pasta nº 10 manteve na sua formulação a argila A117, agora no teor de 60 %, sendo que, os restantes 40 % foram igualmente distribuídos pelo xisto A120 e pela marga A1A0. A pasta obtida apresentou boa trabalhabilidade e média extrusabilidade, tendo os provetes apresentado alguns poros e algumas gretas. Comparativamente com a pasta nº 9, a introdução da marga A1A0 veio diminuir a extrusabilidade da pasta, não permitindo uma tão boa conformação e fazendo com que os provetes exibissem alguns defeitos.

No Quadro XLVIII constam, para cada uma das pastas preparadas e ensaiadas, a participação mineralógica, em percentagem, de cada uma das matérias-primas, reconvertida para o valor percentual em que, cada uma delas participa na formulação da respectiva pasta.

Quadro XLVIII – Composição mineralógica, em percentagem, das pastas cerâmicas

Pastas	Filossilicatos	Quartzo	Feld. K	Feld. Na-Ca	Calcite	Dolomite
1	50	31	7	7	3	2
2	51	28	7	3	4	7
3	50	30	6	4	4	6
4	50	26	6	3	4	11
4`	51	27	5	3	4	10
5	61	21	4	3	4	7
5`	62	22	3	3	4	6
6	60	20	4	3	4	9
6`	62	21	2	3	4	8
7	51	27	2	5	4	11
8	58	28	2	5	4	3
9	56	32	3	4	3	2
10	58	28	2	4	3	5

Pela análise do quadro anterior não se observam grandes variações composicionais entre as pastas cerâmicas ensaiadas. Analisando o grupo dos Filossilicatos, o mais importante no que diz respeito ao comportamento das pastas, constata-se que no total, eles equivalem a 50 % nas pastas 1, 3 e 4 e a 62 % nas pastas 5` e 6`.

Relativamente ao Quartzo, extremamente importante no controlo dimensional dos corpos cerâmicos, quer durante a secagem, quer durante a cozedura, possuindo ainda um papel fundamental como desengordurante em pastas muito "gordas", verifica-se que as pastas 6 e 6` são aquelas que possuem menos Quartzo, 20 % e 21 %, respectivamente, enquanto que as pastas com maiores teores de Quartzo, são a nº 9 (32%), a nº 1 (31 %) e a nº 3 (30 %). Se os teores de Quartzo nas pastas nº 1 e nº 3 não sejam de estranhar, pelo facto da areia quartzosa participar nas composições respectivas, o mesmo não acontece com a pasta nº 9, onde na sua formulação participam somente como matérias-primas, o xisto A120 e a argila A117. Tal, deve-se ao facto, destas matérias-primas possuírem fortes teores de Quartzo nas suas composições mineralógicas, cerca de 45 % no xisto e 28 % na argila.

Outros minerais fortemente condicionantes do comportamento cerâmico, quer das matérias-primas, quer das próprias pastas cerâmicas, são os carbonatos. No caso particular do presente estudo, verifica-se que a Dolomite é dos carbonatos, o mais representado em termos quantitativos, na composição das matérias-primas e das pastas cerâmicas, observando-se com maior incidência nas pastas 4, 4` e 7. Na pasta nº 7 o teor de Dolomite advém do facto de se ter adicionado dolomia na formulação da pasta. Nas pastas 4 e 4` as

matérias-primas, principais responsáveis pelo teor de Dolomite, são a marga A1 e a marga A1A0, respectivamente.

8.2.2.2. Secagem

O processo de secagem a que as pastas foram submetidas ocorreu segundo os mesmos moldes utilizados na secagem das matérias-primas.

No Quadro XLIX constam os valores referentes à rehidratação a que os provetes foram submetidos após secagem, à retracção verde/seco, à resistência mecânica à flexão e, à cor exibida.

Na Figura 97 estão projectados os valores constantes no Quadro XLIX, tendo-se incluído também os valores da humidade de extrusão.

Quadro XLIX – Propriedades cerâmicas de conformação e após secagem

Pastas	Hum. de Extrusão (%)	Rehidratção (%)	Retracção Verde/Seco (%)	RMF (Kgf/cm^2)	Cor
1	20	6,26	6,52	46,53	Bege
2	22,5	8,74	6,56	26,91	Bege
3	20,9	8,52	5,62	24,95	Bege
4	22	10,54	5,26	18,79	Bege
4`	23,1	9,15	6,47	23,12	Bege
5	22,8	13,70	7,22	24,92	Bege
5`	21,4	8,69	8,46	37,16	Bege
6	21,5	11,00	6,06	33,86	Bege
6`	24,1	10,22	7,78	45,66	Bege
7	22	6,87	7,13	59,58	Bege
8	21,6	7,29	6,62	50,25	Bege
9	22,5	7,69	6,88	68,13	Bege
10	21,3	7,26	6,40	35,37	Bege

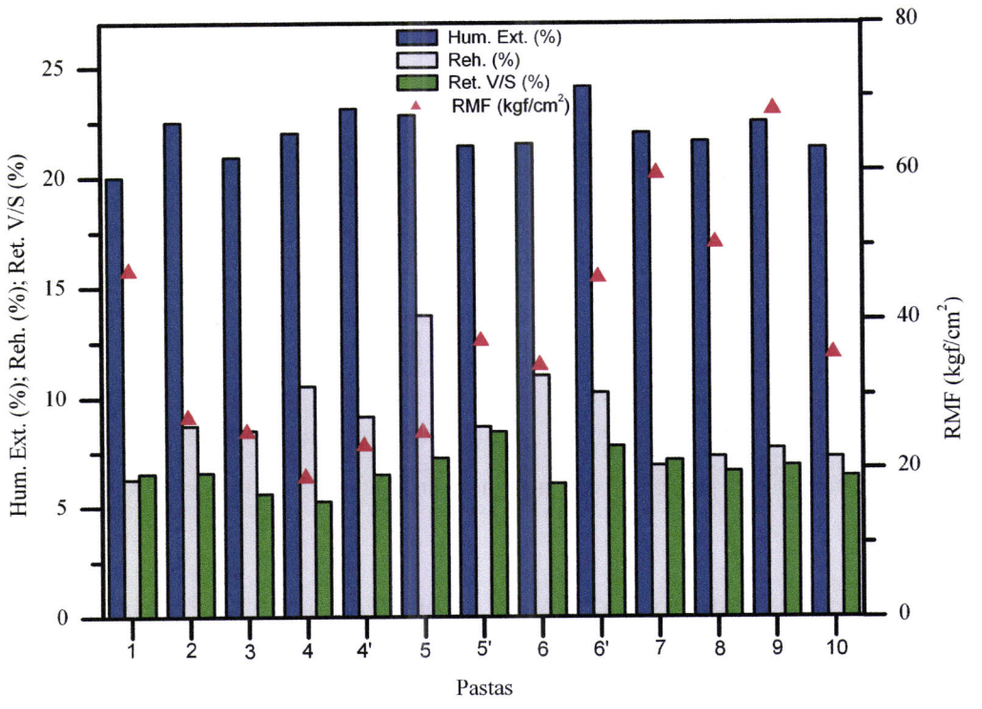


Fig. 97 - Parâmetros de cozedura das pastas cerâmicas

Atendendo aos resultados expostos no Quadro XLIX e pela análise do gráfico, facilmente se constata que não há grandes oscilações nos valores, quer da humidade de extrusão, quer dos valores da retracção verde/seco determinados em todas as pastas analisadas. Ao contrário do que sucedeu com as matérias-primas, tendo, naquele caso, havido uma ténue proporcionalidade entre estes dois parâmetros, onde o aumento de um, correspondia, de uma maneira geral, ao aumento do outro, nas pastas tal não se verificou, acontecendo mesmo, por exemplo, que a pasta nº 5` com um dos menores teores de humidade de extrusão, apresentou o maior valor de retracção verde/seco. Também, entre pastas com o mesmo teor de humidade de extrusão (22 %), como são os casos das pastas 7 e 4, foram observadas retracções verde/seco bastante diferentes, 7,13% e 5,26 %, respectivamente, factos algo contraditórios, atendendo à composição de cada uma delas. De facto, a pasta nº 4 possui uma formulação mais rica em matérias-primas argilosas do que a pasta nº 7 que, inclusivamente, possui Dolomite na sua constituição, pelo que seria de esperar uma retracção mais acentuada na pasta nº 4. Tal não se verificou, provavelmente, devido à participação da marga A1 que, também, é fortemente carbonatada, possuindo cerca de 22 % de Dolomite.

A pasta 4`, na qual se procedeu à substituição da marga A1 pela marga A1A0, menos rica em Dolomite e ligeiramente mais rica em Filossilicatos, já exigiu maior teor de humidade de extrusão (23,1 %), tendo-se obtido um valor da retracção verde/seco estimado em 6,47 %, valor um pouco superior ao valor obtido para a pasta nº 4.

Menos discrepantes foram os resultados obtidos para as pastas nº 2 e 9, com valores de humidade de extrusão iguais (22,5 %) e com valores de retracção verde/seco estimados em 6,56 % e 6,88 %, respectivamente. É de recordar que o xisto A120 apresenta um teor de Filossilicatos (45 %), posicionado entre os teores observados para as argilas A117 (58%) e A112 (35 %). Por outro lado, a marga A5 constante na formulação da pasta nº 2 é aquela que se mostrou mais rica em Filossilicatos (67 %) pelo que, em termos de materiais responsáveis pela plasticidade e retracção das pastas, tem um contributo significativo. Na globalidade, verifica-se alguma semelhança entre ambas as pastas.

De referir ainda que, sendo as pastas 1 e 3 aquelas que apresentaram teores de humidade de extrusão mais baixos, 20 % e 20,9 %, respectivamente, também foram as que revelaram percentagens mais baixas na retracção verde/seco, 6,26 % e 5,62 %, respectivamente. Tal, deveu-se à incorporação da areia quartzosa A118 na pasta nº 1 e, de areia avermelhada Plio-Plistocénica na pasta nº 3, tendo como efeito o controle da retracção após secagem.

As pastas nºs 4`, 5` e 6`, nas quais foi incorporada a marga A1A0, registaram valores de retracção verde/seco superiores aos valores das pastas nºs 4, 5 e 6, nas quais figurava a marga A1. Este resultado é perfeitamente compreensível, visto a matéria-prima A1A0 possuir na sua constituição a marga A0, menos dolomítica que a marga A1 e mais rica em Filossilicatos, proporcionando assim, à matéria-prima composta pelos dois tipos cromáticos de marga, respostas, quer à humidade de extrusão, quer à retracção verde/seco, mais próximas das respostas dadas pelas matérias-primas argilosas. Outro factor que contribui para este comportamento é, sem dúvida, a granularidade, já referida aquando da caracterização das matérias-primas. De facto, a mistura A1A0 possui D_{50} = 20 μm, enquanto a A1 possui D_{50} = 60 μm, factos que demonstram que a marga A1A0 possui uma granularidade inferior à da marga A1

Assim, a marga A1A0, juntamente com as argilas A112, A117 e a marga A5, tornam as pastas ligeiramente mais "gordas" levando a retracções mais acentuadas.

No que diz respeito à rehidratação e à resistência mecânica à flexão (RMF), e continuando a analisar comparativamente o comportamento das pastas 4, 5 e 6 e as suas versões 4`, 5`e 6`, observou-se uma diminuição dos valores da rehidratação para estas últimas, indicando pastas com uma estrutura mais fechada. Por outro lado, tal como seria de esperar, as pastas onde se incorporou a amostra A1A0, revelaram RMF superiores àquelas em que se utilizou a amostra A1.

Fazendo uma análise comparativa de todas as pastas elaboradas, em relação à rehidratação e à RMF, são de facto as pastas n^{os} 4, 5, 6 e 6` aquelas que apresentaram valores mais altos de rehidratação. As pastas onde se observaram os menores valores de rehidratação foram as pastas n^{os} 1 e 7, nas quais não foi incorporada nenhuma marga como matéria-prima. De uma maneira geral, notou-se que as pastas com margas nas suas formulações, possuíam maior apetência para a rehidratação.

Relativamente à resistência mecânica à flexão (RMF) após secagem, foram as pastas n^{os} 7, 8 e 9 aquelas que apresentaram valores maiores, tendo em comum entre elas, o facto de terem sido formuladas com a argila A117 e com o xisto A120. Os provetes destas pastas apresentaram-se de uma maneira geral, de cor bege, lisos, com superfícies de fractura resultantes do ensaio destrutivo que evidenciaram grãos de dimensões entre 1 e 2mm.

A pasta n^{o} 10, também formulada com aquelas matérias-primas, revelou uma resistência mecânica bastante inferior à das outras pastas formuladas também com xisto. Tal facto deve-se a uma menor participação da argila A117 (60 %) e à incorporação de 20% da marga A1A0. Os provetes apresentaram-se ligeiramente empenados, de aspecto frágil, parecendo esfarelar-se, observando-se ainda na superfície de fractura grãos com dimensões entre 1 e 2 mm.

A pasta que apresentou a melhor resistência mecânica à flexão após secagem foi a pasta n^{o} 9, com 68,13 Kgf/cm^2, a qual foi formulada com 20 % do xisto A120 e 80 % da argila A117, tendo-se revelado após secagem, ser a composição mais resistente.

Por outro lado, a pasta que apresentou a resistência mais baixa foi a pasta n^{o} 4, constituída por A112 (50 %), A1 (25 %) e A5 (25 %). Os provetes mostraram alguma porosidade e esporadicamente, alguns grãos brancos, também visíveis nas superfícies de fractura, denunciando, provavelmente, a possibilidade de futuras eclosões calcárias.

De uma maneira geral, as pastas com maiores percentagens de marga revelaram resistências mecânicas mais baixas.

A tabela onde constam todos os valores de resistência mecânica à flexão (RMF), bem como uma breve descrição dos provetes de cada uma das pastas elaboradas, figura no Anexo VI.

8.2.2.3. Cozedura

Na cozedura das pastas cerâmicas foi utilizado o mesmo gradiente térmico que o adoptado para as matérias-primas, tendo os provetes sido submetidos a cozeduras até 900ºC, 1000 ºC e 1100 ºC.

8.2.2.3.1. Transformações Cerâmicas

À semelhança do que se passou com as matérias-primas, a avaliação das transformações cerâmicas que ocorrem nas pastas foi feita com base nos registos da Difracção de Raios X (DRX) efectuada a provetes cozidos a 1100 ºC (Figura 98) e nos registos da análise termo-dilatométrica (Figura 99).

Numa primeira análise dos difractogramas e dos dilatogramas nota-se uma certa constância nos resultados obtidos.

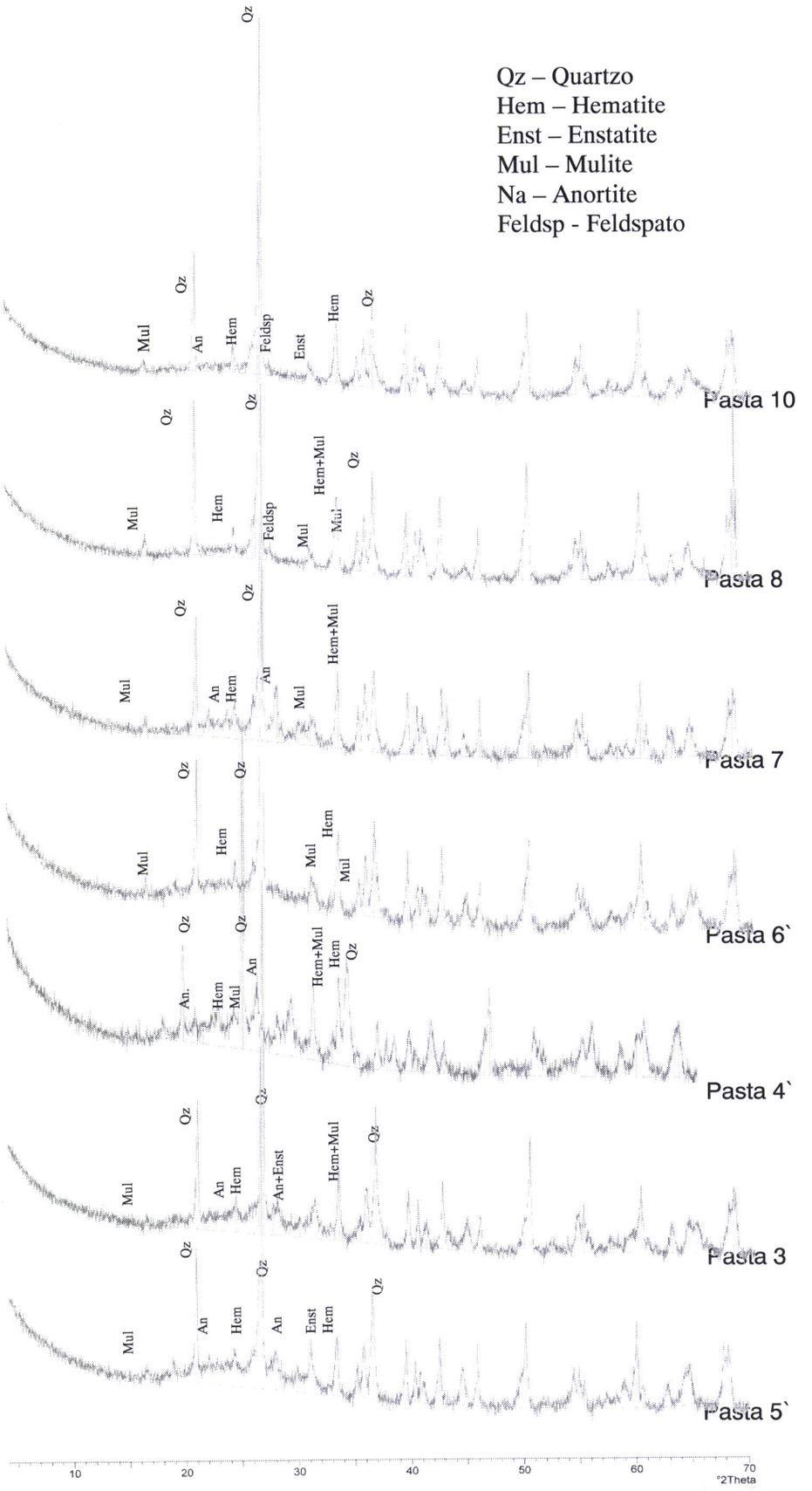


Fig. 98 - Difractogramas evidenciando as fases de alta temperatura observadas nas pastas cerâmicas

Pelo facto das pastas reflectirem as características evidenciadas pelas matérias-primas que as constituem, é natural que o cortejo mineralógico obtido por Difracção de Raios X nos provetes cozidos à temperatura de 1100 ºC, seja semelhante àquele que foi obtido para os provetes das matérias-primas submetidos às mesmas condições de cozedura.

De facto, por observação da Figura 98, facilmente se constata que, tal como nos difractogramas das matérias-primas, também os difractogramas das pastas mostram um máximo de difracção bastante proeminente a 26,34º 2θ, revelando assim uma presença significativa de Quartzo na constituição das pastas. A composição mineralógica das pastas à temperatura de 1100ºC completa-se com a presença de Mulite, Anortite, Hematite e Enstatite.

A Enstatite, entre as fases cristalinas acessórias é aquela que se encontra menos presente, tendo sido detectada somente nos difractogramas correspondentes às pastas nº 5 e nº 10.

Em contrapartida, a Mulite resultante da combinação da alumina (Al_2O_3) livre, proveniente do colapso da estrutura dos Filossilicatos com a sílica (SiO_2), está presente na totalidade das pastas, com maior incidência nas pastas nos 6`, 7 e 8.

A Hematite, tal como a Mulite, também está presente em todas as pastas.

A presença de algum Feldspato nas pastas, revela a existência de uma fusão incipiente, não tendo este mineral fundido totalmente. O sucedido deve-se fundamentalmente ao facto do Feldspato existente, ser essencialmente uma Plagioclase, fundindo, por isso, a temperaturas bastante mais altas do que as temperaturas a que são fundidos os Feldspatos alcalinos.

A sobreelevação evidenciada pelo fundo dos difractogramas entre, sensivelmente, 20º e 30º 2θ, indica a presença de vidro, pelo que a análise da Figura anterior mostra uma sobreelevação ligeiramente mais acentuada nos difractogramas correspondentes às pastas nºs 4`, 5` e 6`, revelando assim, maior presença de vidro do que nas restantes pastas. É de notar que estas pastas têm nas suas formulações a matéria-prima A1A0, aquela que no difractograma correspondente registou maior presença de vidro, bem patente nos provetes completamente vitrificados, visíveis na Figura 95.

Relativamente às curvas termo-dilatométricas, tal como se pode observar na Figura 99, todas as pastas possuem traçados semelhantes, variando apenas o intervalo onde ocorre a estabilização da variação volumétrica, entre, sensivelmente, 600 ºC e 900 ºC e o intervalo

onde ocorre a sinterização, fazendo variar a percentagem de retracção evidenciada pelas pastas.

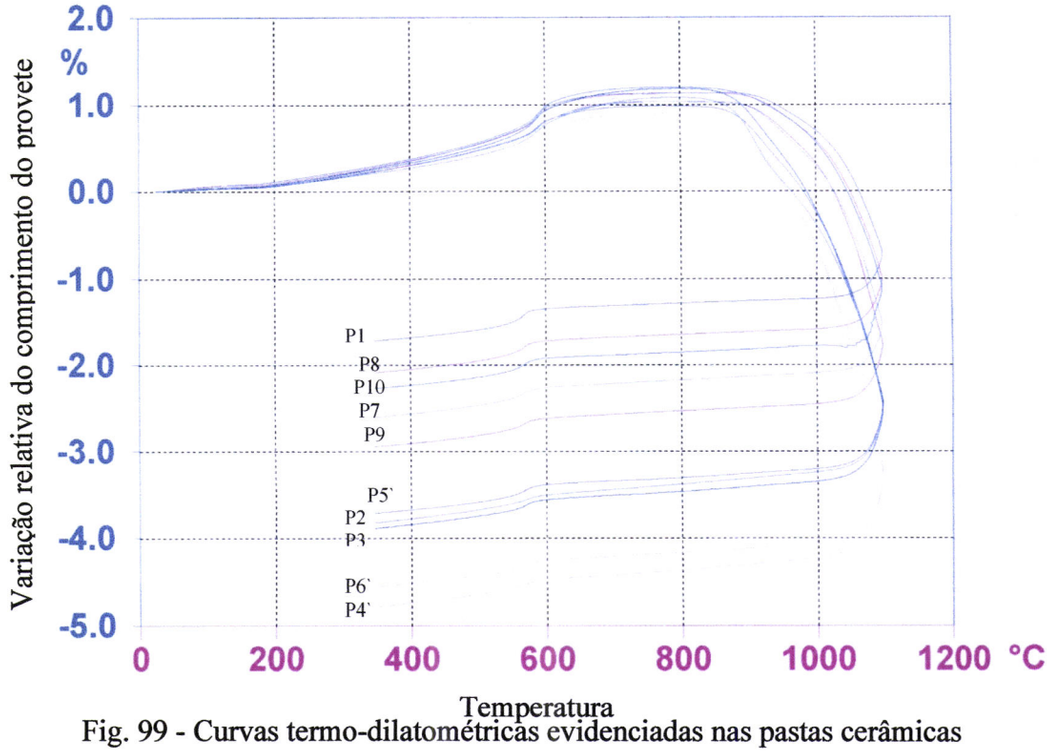


Fig. 99 - Curvas termo-dilatométricas evidenciadas nas pastas cerâmicas

Todas as pastas nos primeiros 200 ºC possuem um traçado comum, onde se observa uma ligeira dilatação dos corpos de prova. Depois de 200 ºC dá-se uma dilatação gradual até por volta de 573 ºC, onde, por inversão polimórfica do Quartzo-α para o Quartzo-β ocorre um incremento significativo da dilatação, sensivelmente até 600 ºC.

Até 200 ºC verifica-se uma evolução da água zeolítica e da água estrutural dos minerais argilosos, particularmente da Esmectite e da Clorite, levando a uma retracção dos corpos cerâmicos. Neste caso, tal não se verifica, pois o efeito da temperatura, provocando dilatação dos corpos cerâmicos, é superior ao efeito da retracção pela libertação das águas atrás referidas. Terminada a evolução das águas zeolíticas e estrutural, os corpos expandem com maior intensidade.

Atingindo a temperatura de sensivelmente 600 ºC, as pastas n^{os} 1, 3, 8 e 10 apresentam as maiores dilatações, sendo que a pasta nº 1 contém areia quartzosa A118, a pasta nº 3 contém a areia Plio-Plistocénica A10 e as pastas n^{os} 8 e 10 possuem nas suas formulações o xisto A120, bastante rico em sílica.

As curvas termo-dilatométricas horizontalizam-se ligeiramente, verificando-se uma certa estabilização nas variações volumétricas dos corpos cerâmicos entre 600 ºC e o intervalo de temperaturas entre 860 ºC e 910 ºC. Esta estabilização é tanto mais notória e extensa quanto mais Ilite houver na composição das pastas cerâmicas, devido ao facto da água estrutural se encontrar a solvatar os catiões de potássio, estando por isso fortemente ligada, levando a que a sua evolução se faça de forma mais difícil.

Para além daquele pequeno intervalo de temperaturas verifica-se uma brusca retracção dos provetes, iniciando-se a sinterização, tendo as diferentes pastas retraído de forma diferenciada até 1100 ºC. É de facto nesta fase que se nota com maior evidencia as diferenças existentes entre as pastas. Assim, as pastas que evidenciaram menores retracções foram as pastas n^{os} 1, 8, 10, 7 e 9. A pasta nº 1, para além de ser constituída pela argila A117, contém também cerca de 20 % de areia quartzosa A118. As restantes pastas, contêm todas elas, xisto A120, matéria-prima igualmente rica em Quartzo. Parece assim evidente que o Quartzo é de facto um mineral que possui um papel preponderante na formulação das pastas, controlando de forma significativa a expansão dos corpos cerâmicos.

No entanto, da pasta nº 3, constituída também por areia A10 e, possuindo cerca de 30 % de Quartzo, resultaram provetes que, comparativamente com outros provetes de outras pastas, foram dos que mais retraíram, devendo esse comportamento fundamentalmente à composição argilosa daquela matéria-prima e à sua participação na formulação da pasta, tendo sido incorporada somente em cerca de 10 %. Para além deste aspecto, é de notar que a pasta nº 3 também possui na sua composição a marga A5 (40 %), bastante rica em Esmectite e Clorite, e a argila A112 (50 %) que possui alguma Clorite, responsáveis pelas retracções mais acentuadas.

Ao analisar os traçados das curvas termo-dilatométricas constantes na Figura 99, facilmente se agrupam as pastas em três conjuntos perfeitamente distintos. O primeiro constituído pelas pastas que sofreram menores retracções (n^{os} 1, 8, 10, 7 e 9), o segundo grupo constituído pelas pastas n^{os} 5`, 2 e 3 e, finalmente, o grupo sujeito às maiores retracções, constituído pelas pastas n$^{os}$ 6` e 4`.

Durante o arrefecimento todas as pastas possuem uma resposta semelhante, verificando-se à temperatura da inversão do Quartzo-β para Quartzo-α, uma ligeira

retracção, mantendo-se, no entanto, o escalonamento entre elas, verificado no início do arrefecimento.

8.2.2.3.2. Cozedura a 900 °C

Optando pela mesma metodologia que a adoptada para a avaliação do comportamento cerâmico das matérias-primas, criou-se o Quadro L com os resultados dos ensaios e respectiva projecção gráfica (Figura 100), onde figuram os valores obtidos de cada uma das pastas para a retracção seco/cozido, retracção total, resistência mecânica à flexão (RMF), absorção e cor dos provetes após cozedura a 900 °C.

Quadro L - Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 900 °C

Pastas	Ret. S/C (%)	Ret. T (%)	RMF (Kgf/cm^2)	Absorção (%)	Cor
1	+ 1,98	4,13	85,32	17,13	Castanha clara
2	+ 0,45	6,13	47,38	24,73	Castanha
3	+ 0,56	5,10	48,49	19,90	Castanha
4	+ 0,23	5,04	40,67	24,62	Castanha
4`	+ 1,14	5,40	63,79	23,40	Castanha
5	+ 0,51	6,75	40,43	23,49	Castanha clara
5`	+ 1,21	5,99	68,37	19,53	Castanha clara
6	+ 0,37	5,71	47,18	22,86	Castanha
6`	+ 0,59	7,24	61,95	19,63	Castanha
7	+ 0,06	7,07	62,93	20,16	Castanha
8	+ 0,91	5,77	74,97	18,50	Castanha clara
9	0,14	6,82	129,41	18,78	Castanha
10	+ 1,21	5,27	41,56	19,46	Castanha clara

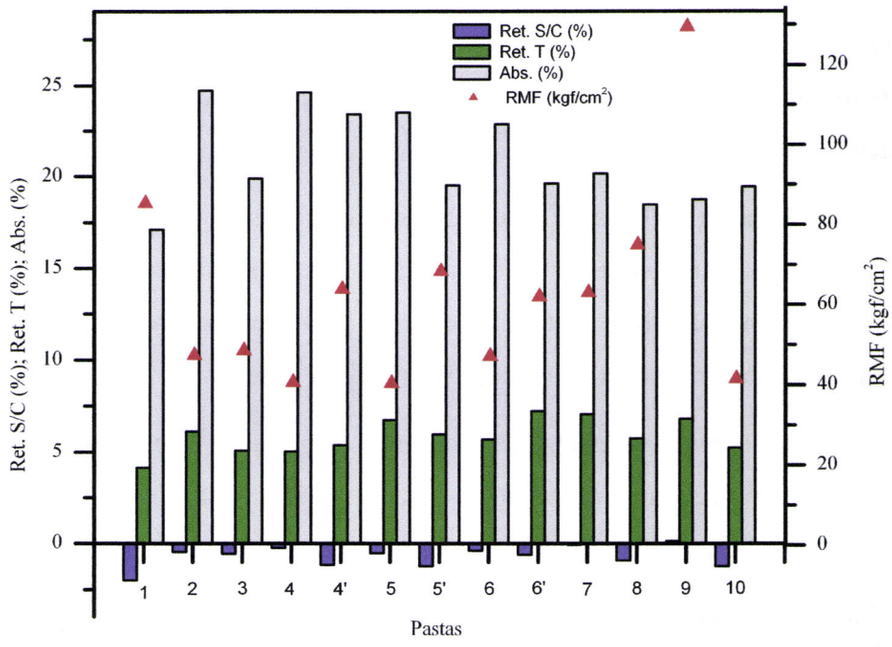


Fig. 100 - Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 900 ºC

À semelhança do critério adoptado para as matérias-primas, os valores da retracção seco/cozido que no Quadro L figuram com o sinal "+", indicando que houve dilatação e não retracção, na Figura 100 apresentam-se abaixo do eixo das abcissas.

Pela análise do gráfico, constata-se que somente a pasta nº 9 revelou uma ligeira retracção em relação ao seu valor em seco, tendo as restantes pastas aumentado de volume em relação aos provetes depois de submetidos a secagem.

Relativamente à retracção total, ou seja, em relação ao volume em verde, todas as pastas retraíram, tendo-se observado as maiores retracções nas pastas nºs 6`e 7.

Com a retracção menos acentuada surge a pasta nº 1, onde seguramente se fez sentir o efeito da areia quartzosa como controladora dimensional nos corpos cerâmicos.

No entanto, pode afirmar-se que o intervalo de valores referentes à retracção total é relativamente pequeno, comparado com os valores obtidos para as matérias-primas, para a mesma temperatura, concluindo que as formulações e a participação relativa de cada uma das matérias-primas permitiram formular pastas mais equilibradas, no que diz respeito à variação dimensional dos corpos cerâmicos.

No que diz respeito à resistência mecânica à flexão e à absorção seria de esperar que, quanto maior fosse a resistência, menor seria a absorção, visto a resistência estar intimamente ligada com a compacidade e a diminuição da porosidade do corpo cerâmico.

No entanto, não se encontra grande correlação entre estes dois parâmetros, apesar de haver uma ligeira tendência para a diminuição da absorção para valores superiores de resistência mecânica.

Assim, a pasta nº 9 destacou-se das restantes pelo seu valor de resistência mecânica (129,41 Kgf/cm^2), muito superior ao de qualquer uma das outras. No entanto, a pasta que revelou menor absorção foi a pasta nº 1, com 17,13 %, tendo revelado também a segunda mais alta resistência mecânica à flexão (85,32 Kgf/cm^2).

As pastas com menores resistências foram as pastas nºs 4 e 5, com 40,67 Kgf/cm^2 e 40,43 Kgf/cm^2, respectivamente, tendo revelado também os mais altos valores de absorção, 24,62 % e 23,49 %, respectivamente.

Parece evidente que, à temperatura de 900 ºC, as melhores formulações são aquelas que possuem a argila A117, destacando-se a composição com o xisto A120, tendo resultado a pasta nº 9.

A pasta nº 1 que também incorpora a argila A117 juntamente com a areia permite bons resultados. Atendendo ao facto que o xisto A120 possui na sua composição mineralógica um elevado teor de Quartzo, resultou numa formulação com características muito próximas à da pasta nº 1, que contém areia quartzosa. Na realidade por observação do Quadro XLVIII verifica-se que a pasta nº 1 possui 31 % de Quartzo e a pasta nº 9 possui 32 % de Quartzo.

Por outro lado, a incorporação de margas nas pastas cerâmicas, particularmente a marga A1, tornam as pastas mais frágeis e eventualmente com estruturas mais abertas, atendendo aos elevados valores de absorção.

O estudo comparativo entre a aplicação da marga A1 e da marga A1A0, mostrou também que as pastas com a segunda matéria-prima (pastas nºs 4`, 5` e 6`), obtiveram resistências mecânicas superiores e absorções inferiores às pastas nºs 4, 5 e 6.

Por fim, os provetes das pastas nºs 2, 3, 4, 4`,5, 5` e 6, revelaram eclosões calcárias e alguma fracturação associada, tal como se pode observar na Figura 101, correspondente à pasta nº 2.

Tais ocorrências não seriam de estranhar se tivessem ocorrido nas pastas formuladas pelas margas A1 e A1A0, visto possuírem no cortejo mineralógico 22 % e 17% de Dolomite, respectivamente. No entanto, as pastas nºs 2 e 3, não possuindo aquelas

matérias-primas revelaram igualmente eclosões calcárias. Um teste com ácido clorídrico (HCl) em provetes da pasta nº 2 evidenciou forte reacção, denunciando a presença de carbonatos de cálcio ou de carbonatos de cálcio e magnésio.

Ao observar a composição das pastas em questão, conclui-se que a matéria-prima comum a todas elas é a marga A5 que, apesar de possuir na sua constituição somente 7 % de Dolomite e 4 % de Calcite, nos ensaios tecnológicos efectuados nas amostras, revelaram pontualmente algumas eclosões carbonatadas. Posto isto, crê-se que, efectivamente, será a marga A5 a principal responsável pelas eclosões calcárias verificadas nas pastas, facto que também pode ser atribuído às margas A1 e A1A0, atendendo às suas elevadas percentagens em Dolomite.

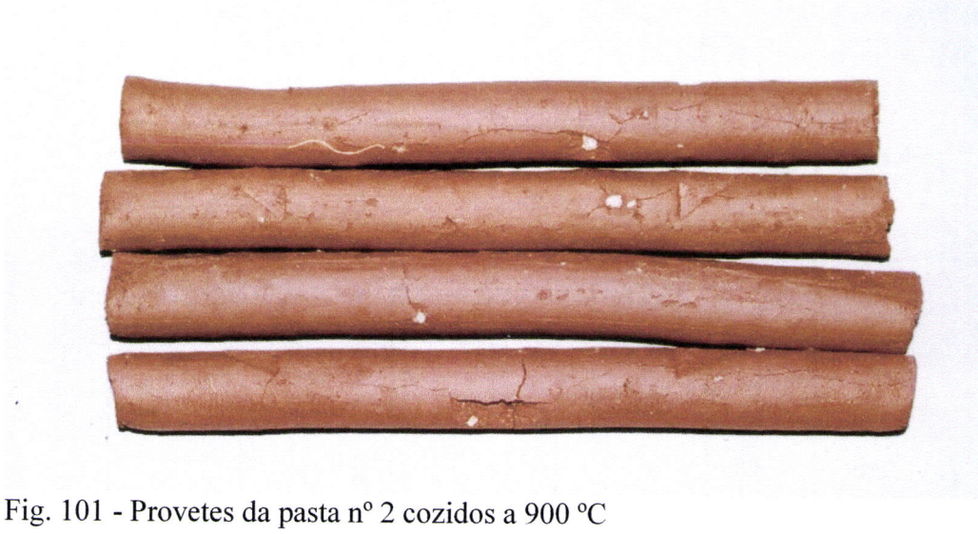


Fig. 101 - Provetes da pasta nº 2 cozidos a 900 ºC

8.2.2.3.3. Cozedura a 1000 ºC

Tal como foi referido para a temperatura de cozedura de 900 ºC, os valores relativos às propriedades cerâmicas para a temperatura de 1000 ºC constam no Quadro LI e projectados no gráfico constante na Figura 102.

A temperatura de cozedura de 1000 ºC foi confirmada com o auxílio de Anéis de Buller nº 55 distribuídos por diversos locais do forno.

Quadro LI - Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 1000 ºC

Pastas	Ret. S/C (%)	Ret. T (%)	RMF (Kgf/cm^2)	Absorção (%)	Cor
1	+1,29	4,78	114,43	14,63	Castanha clara
2	1,64	8,09	135,21	18,91	Castanha
3	0,45	6,04	107,26	16,83	Castanha
4	0,21	5,46	87,98	23,34	Castanha
4`	2,04	8,37	142,68	16,39	Castanha
5	+ 0,20	7,04	59,09	23,15	Castanha clara
5`	1,12	9,51	136,18	12,35	Castanha
6	0,65	6,67	65,33	23,38	Castanha
6`	3,21	10,74	127,28	12,18	Castanha clara
7	2,07	9,07	153,80	13,74	Castanha
8	2,00	8,48	115,95	13,58	Castanha clara
9	2,57	9,04	200,11	11,76	Castanha clara
10	1,23	7,55	101,30	14,37	Castanha

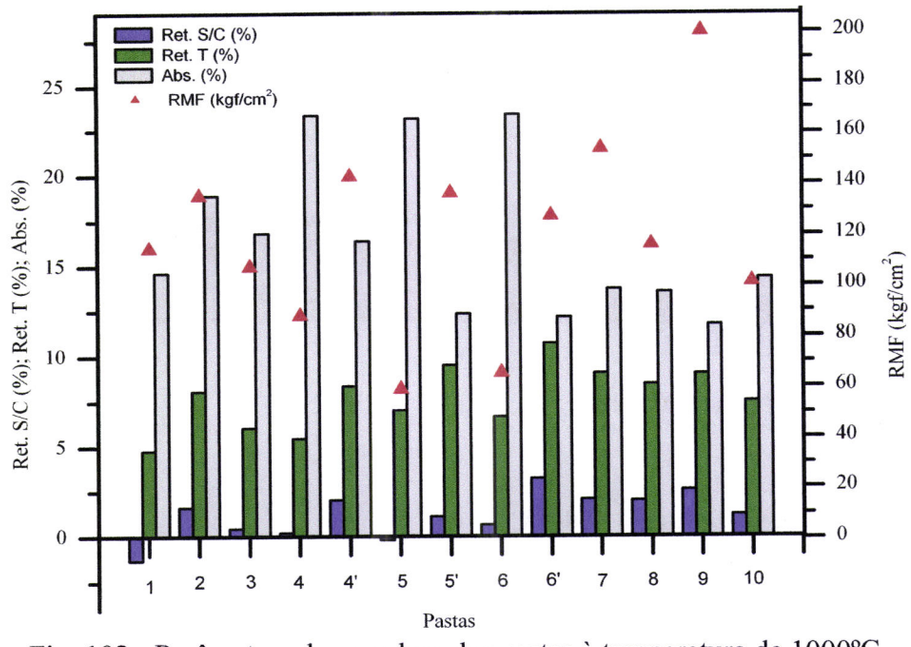


Fig. 102 - Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 1000ºC

Dos valores referentes à retracção seco/cozido a 1000 ºC, constata-se que as pastas n^{os} 1 e 5 ainda manifestaram alguma dilatação, tendo todas as outras pastas revelado retracções relativamente aos provetes secos.

No que diz respeito à retracção total, ou seja, a retracção dos provetes cozidos a 1000ºC, em relação aos mesmos provetes em verde, mais uma vez se repetiu a tendência

observada aquando da cozedura a 900 ºC, tendo a pasta nº 1 manifestado menor retracção (4,78 %), enquanto que a pasta nº 6` foi a que retraiu mais (10,74 %), do conjunto de pastas formuladas.

Analisando o incremento das retracções observadas entre a temperatura de 900ºC e 1000 ºC, particularmente nas pastas nºs 4, 4`, 5, 5`, 6 e 6`, mais uma vez se constata a grande diferença do comportamento das pastas, onde se realizaram as substituições da marga A1 pela marga A1A0. De facto, observaram-se incrementos nas retracções das pastas nºs 4, 5 e 6, entre as duas temperaturas referidas de 8 %, 4 % e 17 %, respectivamente, enquanto em relação às pastas nºs 4`, 5` e 6` obtiveram-se incrementos de 55 %, 59 % e 48%, respectivamente. Relativamente às retracções, foram de facto, estas pastas aquelas que revelaram os incrementos extremos do conjunto das pastas avaliadas, sendo as pastas nºs 4, 5 e 6 aquelas que mostraram menor diferença entre as retracções obtidas nas duas temperaturas, e as pastas nºs 4`, 5` e 6` a maior diferença.

A contribuir para esta discrepância está, sem dúvida, a composição mineralógica das matérias-primas A1 e A1A0. Na realidade, a mistura A1A0 é mais rica em Filossilicatos, particularmente em Ilite e, nela participando a marga A0, terá mais Feldspato potássico que a marga A1. Este cortejo mineralógico é determinante para que à temperatura de 1000 ºC haja maior probabilidade de formação da fase líquida a partir da fusão do Feldspato, contribuindo assim para aumentar a quantidade de Mulite formada e, consequentemente, a retracção.

A maior concentração de Ilite nas pastas nºs 4`, 5` e 6` do que nas pastas nºs 4, 5 e 6, permite ainda que, aquando da sua vitrificação e, juntamente com a formação da Mulite, proporcione um aumento mais acentuado da resistência mecânica à flexão, perfeitamente visível nos valores constantes no Quadro LI.

Por último, mais uma vez a dimensão do grão joga aqui um papel preponderante, visto a marga A1 possuir uma granularidade superior à da marga A1A0.

Relativamente à resistência mecânica à flexão observa-se que mais uma vez, a pasta nº 9 é aquela que apresenta uma resistência maior (200,11 Kgf/cm^2), tendo-se obtido valores razoáveis para as pastas nº 7 (153,80 Kgf/cm^2), nº 4` (142,68 $Kgf/cm^2$), nº 5` (136,18 Kgf/cm^2) e nº 2 (135,21 Kgf/cm^2). Exceptuando as pastas nºs 4, 5 e 6, todas as outras apresentaram resistências mecânicas à flexão acima de 100 Kgf/cm^2.

No que diz respeito às absorções, torna-se ainda mais evidente do que à temperatura de 900 ºC, que quanto maior for a resistência mecânica, menor é a absorção evidenciada pelos corpos cerâmicos. Assim, a pasta nº 9 foi aquela que revelou menor absorção (11,76%), estando na outra extremidade as pastas nº 4 (23,34 %), nº 5 (23,15 %) e nº 6 (23,38 %), revelando estruturas mais abertas e por isso mais permeáveis.

As eclosões calcárias perfeitamente visíveis nos provetes provenientes das pastas nºs 2, 3, 4, 4`, 5, 5`, 6 e 6` cozidos à temperatura de 900 ºC, à temperatura de 1000 ºC praticamente desapareceram nas pastas nºs 2, 6 e 6` e fizeram-se sentir com menor intensidade nas pastas nºs 3, 4, 4`, 5 e 5`.

8.2.2.3.4. Cozedura a 1100 ºC

Os valores resultantes dos ensaios tecnológicos realizados nas pastas cerâmicas cozidas a 1100 ºC figuram no Quadro LII e, estão representados graficamente na Figura 103.

A verificação da temperatura de cozedura nos diferentes pontos do forno, foi efectuada com recurso a Anéis de Buller nº 27.

Quadro LII - Propriedades cerâmicas das pastas cozidas a 1100 ºC

Pastas	Ret. S/C (%)	Ret. T (%)	RMF (Kgf/cm^2)	Absorção (%)	Cor
1	2,80	8,63	157,92	8,07	Castanha
2	6,78	12,89	235,29	4,30	Castanha escura
3	4,74	10,10	187,92	5,24	Castanha escura
4	7,30	12,17	257,02	5,14	Castanha escura
4`	6,36	12,41	301,26	2,32	Castanha escura
5	4,65	11,36	155,26	6,71	Castanha escura
5`	6,24	13,01	199,63	2,86	Castanha escura
6	5,01	10,77	184,67	6,56	Castanha
6`	5,40	12,76	186,64	4,24	Castanha avermelhada
7	3,13	10,20	179,65	5,81	Castanha escura
8	3,21	9,61	169,96	8,32	Castanha
9	4,12	10,52	242,22	6,99	Castanha
10	3,40	9,58	166,82	8,62	Castanha

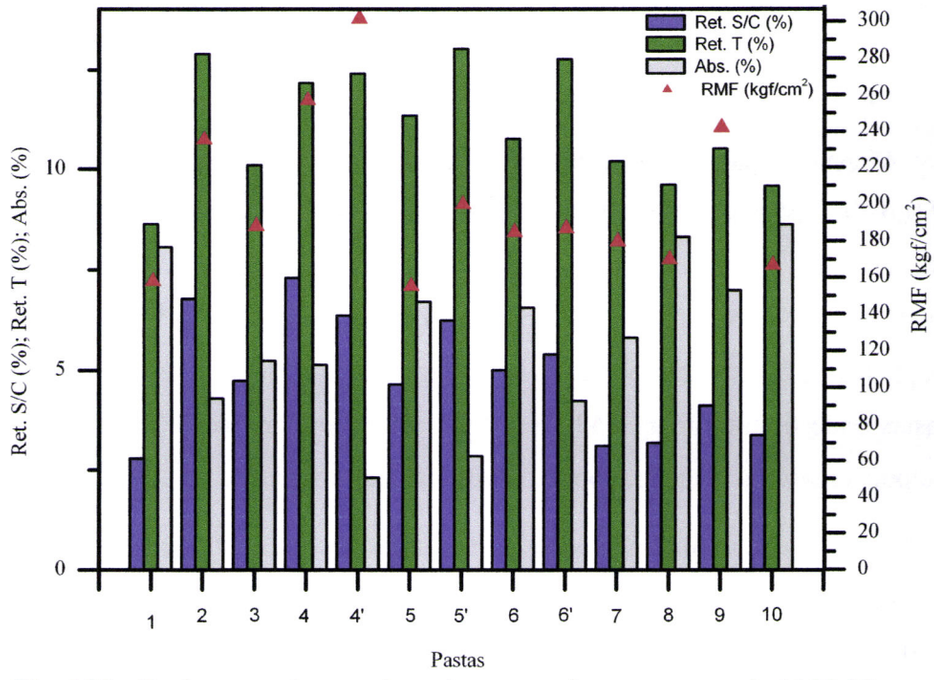


Fig. 103 - Parâmetros de cozedura das pastas à temperatura de 1100 ºC

A totalidade das pastas cozidas à temperatura de 1100 ºC evidenciou retracções relativamente aos provetes secos.

No que diz respeito às retracções totais, de uma maneira geral, as pastas que evidenciaram menores retracções são aquelas que possuem mais Quartzo nas suas formulações. Assim, a pasta nº 1 que incorpora a areia quartzosa, pertencente à formação de cascalheiras e areias dos planaltos, exibiu um valor de retracção estimado em 8,63 %, a pasta nº 3 que incorpora areias avermelhadas pertencentes à Formação de areias e seixos da planície litoral, revelou uma retracção estimada em 10,10 % e, as pastas com xisto, nºs 7, 8, 9 e 10 revelaram, respectivamente, retracções totais de 10,20 %, 9,61 %, 10,52 % e 9,58 %. As restantes pastas, onde foram incluídas as margas, foram as que exibiram maiores retracções.

Relativamente às pastas em que se procedeu à substituição da marga A1 pela marga A1A0, verificou-se uma inversão acentuada a 1100 ºC no que diz respeito aos incrementos das retracções, em relação à temperatura de 1000 ºC. Enquanto que a esta temperatura se tinham observado maiores incrementos nas retracções (em relação a 900 ºC) nas pastas nºs 4`, 5` e 6`, agora a 1100 ºC foram as pastas nºs 4, 5 e 6 aquelas que revelaram maiores incrementos na retracção, com 123 % de aumento na pasta nº 4 e 61% nas pastas nºs 5 e 6.

Por seu lado, as pastas n^{os} 4`, 5` e 6` mostraram incrementos nas retracções, em relação à temperatura anterior, estimados em 48 %, 37 % e 19 %, respectivamente.

A resposta para o sucedido está no comportamento da marga A1A0 à temperatura de 1100 ºC. Nos ensaios efectuados à matéria-prima observou-se um excesso de vitrificação nos provetes tendo, inclusivamente, retraído menos a 1100 ºC (11,51 %) do que a 1000 ºC (13,00 %). Isto fez com que houvesse uma inversão nos incrementos das retracções entre as duas temperaturas mais altas. No entanto, este aspecto não impediu que as pastas onde figura a marga A1A0 revelassem maiores retracções que as pastas em que participou a marga A1, tendo, porém, havido uma aproximação dos valores percentuais.

Teoricamente, maiores retracções observadas nos provetes permitem maiores resistências mecânicas à flexão; no entanto, a análise entre estes dois parâmetros revelou uma fraca correlação, apesar de, tendencialmente, as pastas com maiores retracções proporcionaram maiores resistências. Assim, as pastas que evidenciaram valores mais altos de resistência mecânica, foram as pastas nº 4` (301,26 Kgf/cm^2), nº 4 (257,02 Kgf/cm^2), nº 9 (242,22 Kgf/cm^2) e nº 2 (235,29 Kgf/cm^2).

A pasta nº 1 ao contrário do que tinha mostrado à temperatura de 900 ºC, quando revelou uma das maiores resistências mecânicas, à temperatura de 1100 ºC mostrou ser uma das pastas mais frágeis (157,92 Kgf/cm^2) e, consequentemente, apresentou um dos valores mais altos de absorção (8,07 %). Também a pasta nº 5 revelou um dos mais baixos valores de resistência mecânica (155,26 Kgf/cm^2), tendo-se observado valores relativamente pequenos nas pastas onde o xisto é incorporado, com excepção para a pasta nº 9.

Relativamente à absorção foram as pastas n^{os} 4` e 5` aquelas que apresentaram os valores menores, 2,32 % e 2,86 %, respectivamente. No entanto, como se pode observar pelos valores constantes no Quadro LII, a pasta nº 5` não foi daquelas que mostrou um valor demasiado elevado de resistência mecânica.

A pasta nº 1, juntamente com as pastas n^{os} 8 e 10, foram as que revelaram maiores índices de absorção de água, coincidindo com o facto de serem das pastas que revelaram menores resistências.

À temperatura de 1100 ºC parece haver uma certa proporcionalidade entre os valores de retracção total e da absorção (Figura 104). De facto, o gráfico onde figura em abcissas a absorção e em ordenadas a retracção total mostra um coeficiente de correlação

razoável e uma recta de declive negativo, indicando que quanto menor for a retracção, maior é a absorção de água.

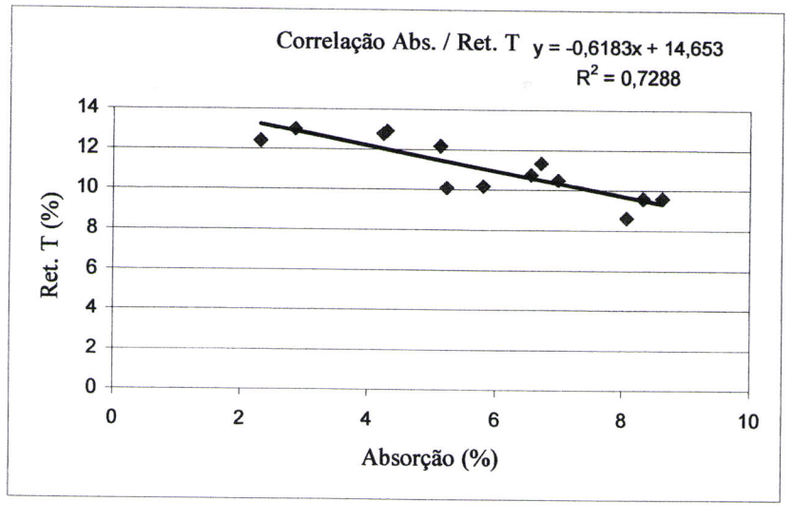


Fig. 104 - Coeficiente de correlação entre a retracção total e a absorção de água das pastas cozidas a 1100ºC

As eclosões calcárias mostraram-se persistentes nas pastas n^{os} 2, 3, 4, 4`, 5 e 6` não se tendo vislumbrado este defeito nas pastas n^{os} 5` e 6, nas quais se observou esta ocorrência às temperaturas de 900 ºC e 1000 ºC.

8.2.2.3.5. Evolução do Comportamento Cerâmico das Pastas à Temperatura de Secagem (110 ºC) e às Temperaturas de Cozedura (900 ºC, 1000ºC e 1100 ºC)

Tal como foi feito para as matérias-primas, de seguida faz-se uma análise do comportamento cerâmico de cada uma das pastas, para cada uma das temperaturas de cozedura seleccionadas.

Assim, na Figura 105 estão representadas a retracção verde/seco, a retracção total, a resistência mecânica à flexão, a rehidratação após secagem e a absorção de água após cozedura a 900 ºC, 1000 ºC e 1100 ºC.

Mais uma vez se integrou na mesma curva a rehidratação e a absorção de água, apesar da execução do ensaio ter sido diferente. O mesmo se fez na curva da retracção, na qual consta o valor obtido na retracção verde/seco e o valor obtido na retracção total.

No que diz respeito à curva rehidratação / absorção observa-se para todas as pastas, um aumento considerável entre o valor determinado para a rehidratação e o valor referente à absorção de água dos provetes cozidos a 900 ºC, evolução perfeitamente justificável pelo facto de que os corpos de prova na absorção estarem completamente submersos, promovendo-se assim a entrada de água nos seus interiores. A partir de 900 ºC, de uma maneira geral, nota-se um decréscimo na absorção de água até 1100 ºC, graças à diminuição da porosidade aberta e ao adensamento dos corpos cerâmicos.

A absorção de água nos provetes das pastas elaboradas, nas três temperaturas seleccionadas, revela evoluções distintas. Nas pastas 4, 5 e 6, nota-se uma estabilização da absorção entre as temperaturas 900 ºC e 1000 ºC, sendo comum a todas aquelas pastas a amostra A1, mais dolomítica. Seria de esperar menor absorção à temperatura mais elevada, no entanto, a evolução de CO_2 proveniente da decomposição dos carbonatos, faz aumentar a porosidade e, consequentemente, a absorção. Somente entre 1000 ºC e 1100 ºC observa-se então uma rápida diminuição da absorção.

As pastas 1, 2 e 3 revelam uma diminuição suave da absorção entre 900 ºC e 1000ºC, para de seguida se notar uma diminuição mais acentuada até 1100 ºC. Nas restantes pastas a absorção tem uma diminuição quase linear, ao longo das três temperaturas.

Os traçados das retracções verificado nas diferentes pastas mostram uma maior variação do que a revelada na curva da absorção, tornando assim mais difícil criar padrões de comportamento durante o processo de secagem e de cozedura às três temperaturas.

Apesar de, em todas as pastas haver uma diminuição da retracção entre a secagem e a primeira temperatura de cozedura, a variação em algumas delas é tão pequena que a curva mostra-se quase horizontal entre aquelas duas temperaturas.

As pastas n^{os} 1, 4`, 5`, 8 e 10 foram aquelas em que se verificaram as maiores diferenças nas retracções.

Um pouco à semelhança do que aconteceu com as curvas da absorção de água, entre 900ºC e 1000 ºC, nas pastas 4, 5 e 6, também na retracção se notou uma certa constância naquelas pastas, estando a concorrer para o facto a marga A1, fortemente carbonatada. Entre 1000 ºC e 1100 ºC, notou-se um aumento da retracção, no entanto, não tão acentuado, como a diminuição da absorção, entre aquelas duas temperaturas.

À semelhança das pastas anteriormente referidas, também as pastas 1 e 3 mostram uma pequena variação na retracção entre as temperaturas 900 ºC e 1000 ºC, não sendo alheio o facto de possuírem teores elevados de Quartzo nas suas formulações, condicionando por isso, quer a retracção, quer a absorção de água. As maiores diferenças nas retracções foram registadas nas pastas 4`, 5` e 6`.

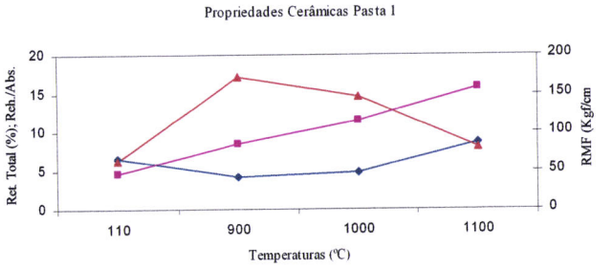
Finalmente as pastas n^{os} 1, 2, 3, 4`, 5, 5` e 6 revelaram aumentos semelhantes nas retracções entre 1000 ºC e 1100 ºC. A pasta 4 foi aquela que mostrou uma variação mais acentuada que se reflectiu no declive observado no gráfico respectivo. As menores variações foram registadas nas pastas 7, 8, 9 e 10, todas elas tendo em comum o facto de incorporarem xisto A120 nas suas formulações. Por fim, a pasta 6` também apresentou uma ligeira variação, como as pastas anteriores.

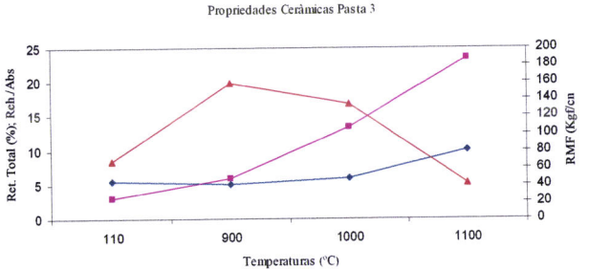
Relativamente à evolução da resistência mecânica que foi observada nas pastas às temperaturas seleccionadas, notou-se comportamentos ligeiramente diferenciados.

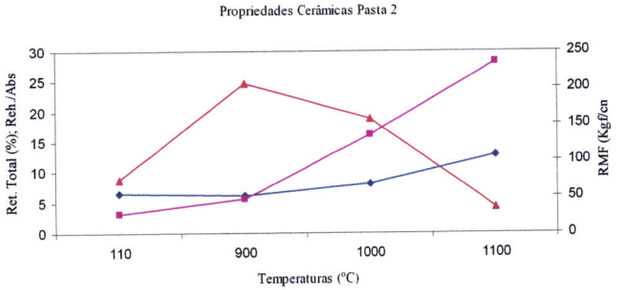
Assim, as pastas n^{os} 1, 5`e 8 revelaram um aumento gradual da resistência mecânica desde a temperatura de secagem até à temperatura máxima de 1100 ºC.

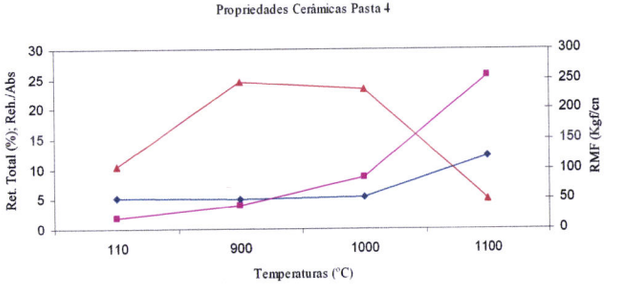
Nas pastas n^{os} 2, 3, 6`e 10 nota-se um incremento considerável da resistência a partir de 900 ºC, continuando a aumentar de forma mais ou menos linear até a 1100 ºC. Nas pastas n$^{os}$ 4, 4`, 5 e 6 observou-se o inverso, isto é, um aumento gradual da resistência até 1000 ºC, para depois se observar um incremento mais acentuado até 1100 ºC.

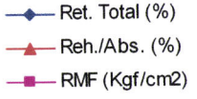
Por último, as pastas nº 7 e nº 9 apesar de mostrarem evoluções diferentes no incremento da resistência dos corpos cerâmicos ao longo das temperaturas seleccionadas, entre 1000 ºC e 1100 ºC, revelaram quebras no aumento da resistência, particularmente a pasta nº 7. Contudo, este fenómeno é praticamente imperceptível na pasta nº 9, não impedindo que os seus corpos de prova mostrassem as mais altas resistências mecânicas observadas entre todas as pastas.

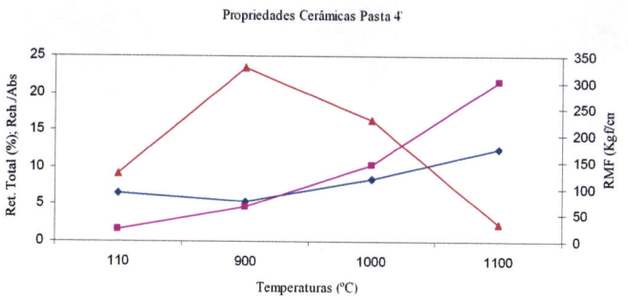

Propriedades Cerâmicas Pasta 1
Ret. Total (%); Reh./Abs.
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (°C)
110
900
1000
1100

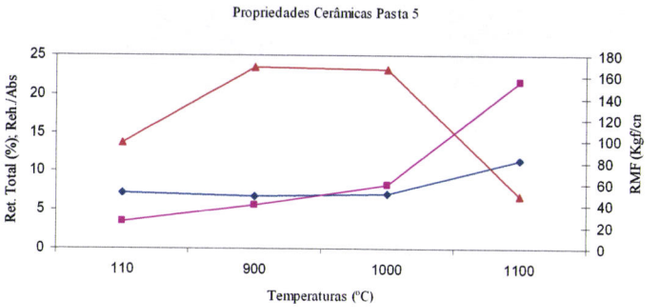

Propriedades Cerâmicas Pasta 3
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cn
Temperaturas (°C)
110
900
1000
1100

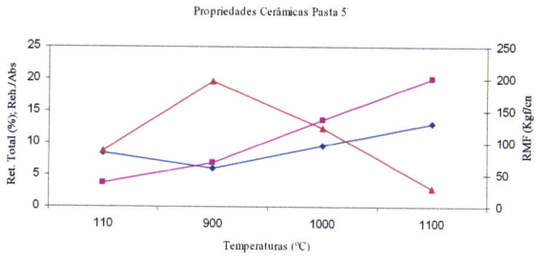

Propriedades Cerâmicas Pasta 2
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cn
Temperaturas (°C)
110
900
1000
1100

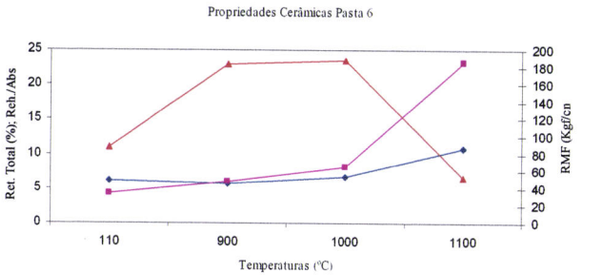

Propriedades Cerâmicas Pasta 4
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cn
Temperaturas (°C)
110
900
1000
1100

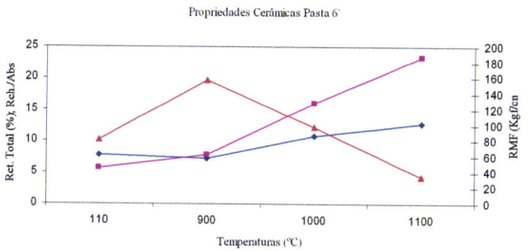

Ret. Total (%)
Reh./Abs. (%)
RMF (Kgf/cm2)

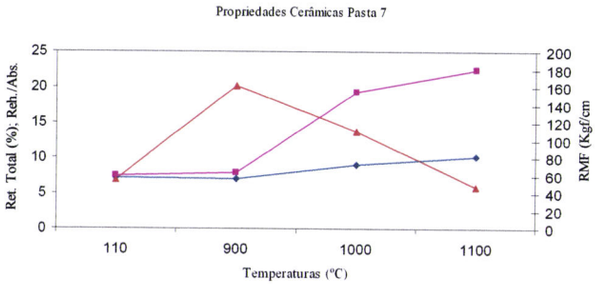

Propriedades Cerâmicas Pasta 4
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100


Propriedades Cerâmicas Pasta 5
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100


Propriedades Cerâmicas Pasta 5
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100


Propriedades Cerâmicas Pasta 6
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100


Propriedades Cerâmicas Pasta 6
Ret. Total (%); Reh./Abs
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100


Propriedades Cerâmicas Pasta 7
Ret. Total (%); Reh./Abs.
RMF (Kgf/cm
Temperaturas (ºC)
110
900
1000
1100

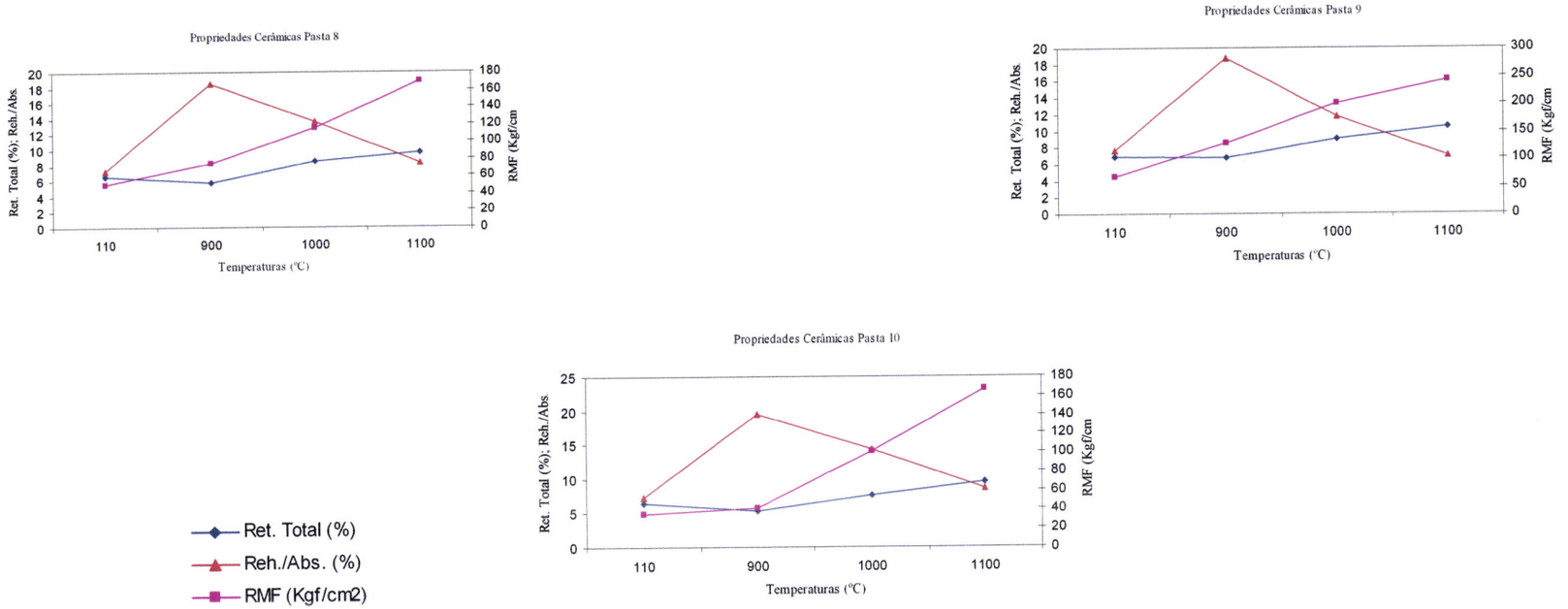


Fig. 105 - Propriedades cerâmicas das pastas, às três temperaturas seleccionadas

Capítulo 9

Parâmetros a Ponderar num Estudo de Viabilidade de Instalação de uma Unidade Fabril de Cerâmica Estrutural em Santiago do Cacém

9.1. Enquadramento Legal

O estudo de viabilidade para a instalação de uma unidade fabril, para produção de cerâmica estrutural passa por uma série de requisitos fundamentais que determinam essa viabilidade.

A instalação de uma fábrica de cerâmica estrutural só é viável se tiver a montante uma jazida de matéria-prima em quantidade e qualidade que permita a produção de peças cerâmicas obedecendo a normas de qualidade e permitindo ainda a laboração por um período duradouro, não inferior 20 anos.

A abertura de um barreiro é sujeita a licenciamento, passando pelos trâmites legais, observados no Decreto-Lei nº 270/2001, na qual é estabelecido o regime jurídico em matéria de exploração de massas minerais – pedreiras, estando contemplados neste diploma os depósitos de argila.

No entanto, o Decreto-Lei nº 270/2001, tendo-se revelado pouco adequado à realidade extractiva nacional, atendendo ao facto de regular através de um regime único um sector caracterizado por uma tão vasta tipologia de unidades extractivas de massas minerais, será substituído, num futuro próximo, por um novo documento já aprovado em Conselho de Ministros em 2 de Fevereiro de 2005, estando no entanto, a aguardar promulgação pelo Parlamento e posterior aprovação pela Presidência da República.

Assim, as considerações expendidas têm como base o Decreto-Lei nº 270/2001 e o exposto no novo enquadramento legal.

A abertura de uma unidade extractiva está fortemente condicionada pelos Planos Directores Municipais (PDM), particularmente quando se trata de áreas classificadas como áreas para a conservação da natureza, sítios de interesse comunitário, pertencentes à Lista Nacional de Sítios. De facto, os PDMs podem delimitar os espaços destinados à actividade

extractiva, tendo em conta as áreas destinadas a Reserva Ecológica Nacional (REN), a Reserva Agrícola Nacional (RAN) e, a outras áreas com servidões administrativas ou vocacionadas para utilização pública.

Relativamente ao parecer prévio de localização, não se observam alterações de fundo, relativamente ao DL nº 270/2001, no Artigo 9º do qual, se refere que o parecer deverá ser emitido pela Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território (DRAOT), responsável pelo PARP (Plano Ambiental e de Recuperação Paisagística) e pelo Instituto de Conservação da Natureza, se as unidades extractivas estiverem localizadas em áreas classificadas. Caso as unidades extractivas se situem em área cativa, de reserva, ou em espaços especialmente destinados à indústria extractiva, constantes no Plano Director Municipal (PDM), o licenciamento poderá ser emitido pela câmara municipal territorialmente competente.

O Artigo 10º do Decreto anteriormente referido, aborda a licença de pesquisa e de exploração, referindo no seu ponto 2 que, as licenças têm como objectivo definir o tipo de massa mineral e os seus limites.

A alteração prevista, tem a ver com o ponto 3, do Artigo 10º, onde no DL nº 270/201, se refere que as áreas a licenciar deverão ter a forma de um polígono regular, o que normalmente não corresponde à realidade, visto os limites dos terrenos muitas das vezes serem constituídos por linhas quebradas, pelo que o novo diploma prevê que as áreas a licenciar deverão ter a forma poligonal compatível com o limite do prédio ou prédios em cuja área se inserem.

No que diz respeito às entidades competentes para a atribuição de licença de pesquisa ou de exploração, manter-se-á o ponto 1 do Artigo 11º, o qual define que a atribuição da referida licença de pesquisa é da competência da Direcção Regional de Energia (DRE). O ponto 2 do mesmo Artigo, determina de quem é a competência para a atribuição de licenças de exploração.

Antes, porém, da transcrição dos pormenores ligados ao licenciamento de exploração é importante caracterizar as diferentes tipologias de pedreiras, constantes no Artigo 10º-A que figura no Anexo VI do futuro diploma.

Assim, as pedreiras passam a ser classificadas em 4 classes, por ordem decrescente do impacte que provocam.

São incluídas na classe 1 as pedreiras com mais de 25 hectares.

Na classe 2 figuram as pedreiras que abranjam uma área inferior a 25 hectares, mas que excedam os 10 m de profundidade de escavação, excedam a produção de 150000 ton/ano e tenham mais de 10 trabalhadores ou prestadores de serviços, ou ainda, que utilizem mais de 1000 kg de explosivos, por ano, nos seus desmontes.

A classe 3 inclui as pedreiras que não consumam mais de 1000 kg de explosivos por ano, que não ultrapassem a área de 5 ha, a profundidade de 10 m, a produção de 150000 ton/ano e não excedam os 10 trabalhadores ou prestadores de serviços.

Finalmente as pedreiras de classe 4 incluem as pedreiras de calçada e de laje, se enquadradas na definição e limites referidos para as pedreiras de classe 3.

Após a definição das diferentes tipologias de pedreiras, apontam-se de seguida as entidades competentes para a atribuição de licenças de exploração: são da responsabilidade das câmaras municipais, se se tratar de pedreiras a céu aberto das classes 3 e 4; são da responsabilidade das Direcções Regionais de Energia (DRE) as licenças de exploração, quando se trata de pedreiras a céu aberto das classes 1 e 2, pedreiras subterrâneas ou de carácter misto e, todas as pedreiras situadas em áreas cativas ou de reserva.

Ainda, no ponto 3 do Artigo 11° é referido o facto de independentemente das competências de licenciamento previstas nos pontos 1 e 2, competir à DRE e à DRAOT, ou ao ICN, decidir com carácter vinculativo para a entidade licenciadora, sobre o plano de pedreira previsto no Artigo 41°, situação que no novo diploma está previsto somente para as pedreiras de classe 1, enquanto que o DL n° 270/2001, generalizava para todas as pedreiras.

O Artigo 41° aborda ainda a questão da existência de áreas a licenciar que estejam sob a alçada de diferentes entidades. Quando assim é, a licença deverá ser atribuída pela entidade em cuja circunscrição territorial se situe a maior parte da área a licenciar, se bem que esta deverá dar a conhecer as decisões tomadas às entidades territorialmente concorrentes.

O novo diploma acrescenta ainda um novo ponto, onde se prevê que a atribuição da licença de exploração das pedreiras de classe 1 esteja sujeita a prévia homologação do membro do Governo responsável pela área da economia.

A tramitação do procedimento é contemplada no Artigo 28°, observando-se algumas alterações no novo diploma em relação ao DL n° 270/2001, mantendo-se a obrigatoriedade da entidade licenciadora em emitir recibo do requerimento, devolvendo-o

ao requerente, passando a vigorar a data do recibo como a data do início do procedimento para obtenção da licença de exploração.

Se no DL nº 270/2001 estavam previstos prazos diferenciados para as decisões emitidas pelas diferentes entidades, no novo diploma, a decisão sobre o pedido de licenciamento de exploração deverá ser proferida no prazo de 80 dias contados a partir da data de entrada do requerimento, seja qual for a entidade licenciadora.

O ponto 4 do Artigo 28º contempla o facto da possibilidade de haver alguma inconformidade na instrução do procedimento, tendo a entidade licenciadora a obrigação de solicitar ao requerente, no prazo de 10 dias, os elementos em falta, suspendendo-se os prazos do procedimento até à apresentação destes.

Ainda acerca da documentação entregue pelo requerente, a entidade responsável pelo PARP poderá solicitar ao requerente, elementos adicionais aos previstos no Artigo 27º, dedicado aos documentos administrativos que o requerente deverá entregar e, que não serão abordados no âmbito desta tese.

O ponto 6 do próximo diploma correspondente ao ponto 5 do DL nº 270/2001 prevê que a entidade licenciadora, após audição do requerente, dentro dos prazos estipulados, possui competência suficiente para indeferir liminarmente o pedido nos termos do Artigo 30º.

O ponto 7 do próximo diploma, é semelhante ao ponto 6 do DL nº 270/2001, observando-se a tramitação necessária para o caso da entidade licenciadora ser a DRE. Fora dos casos previstos no ponto 10 do novo Decreto (ponto 9 do DL nº 270), a DRE deverá remeter um exemplar do pedido à entidade competente pelo PARP (DRAOT ou ICN), no prazo de 20 dias, pelo que esta deverá comunicar à DRE o seu parecer sobre os elementos do plano de pedreira, indicando o valor da caução, num prazo de 40 dias.

Durante este prazo, a DRE solicita os respectivos pareceres à Câmara Municipal, à Administração Regional de Saúde e ainda ao Instituto de Desenvolvimento e Inspecções das Condições de Trabalho, entidades que deverão emitir opinião no prazo de 20 dias, sendo que a ausência de resposta é assumida como parecer favorável.

Por fim, a DRE pronuncia-se sobre a atribuição ou denegação da licença, no prazo de 20 dias.

O ponto 8 do próximo diploma, correspondente ao ponto 7 do DL nº 270/2001, regula a tramitação necessária, quando a entidade licenciadora é uma Câmara Municipal. Quando assim é, a Câmara Municipal deverá remeter à DRE e à entidade competente pelo PARP, um exemplar do pedido, no prazo de 10 dias. Por seu lado, a DRAOT ou o ICN, responsáveis pelo PARP, deverão comunicar à DRE o seu parecer sobre os elementos do Plano de Pedreira, indicando o valor da caução, no prazo de 40 dias, contados a partir da data da solicitação.

No decorrer do período de tempo atrás referido, a Câmara Municipal solicita os respectivos pareceres à Administração Regional de Saúde e ao Instituto de Desenvolvimento e Inspecção das Condições de Trabalho, que devem ser dados num prazo de 20 dias, considerando-se a sua falta como parecer favorável.

Finalmente, a Câmara Municipal pronuncia-se sobre o pedido de licenciamento no prazo de 20 dias.

No ponto 9 do novo diploma (ponto 8 do DL nº 270), no caso de licenças de exploração de pedreiras sujeitas a avaliação de impacte ambiental, o procedimento regulado no Artigo 28º, suspende-se até à data em que a entidade licenciadora tiver conhecimento da Declaração de Impacte Ambiental (DIA). Neste caso particular é dispensada a obtenção da aprovação do PARP pela entidade competente (DRAOT ou ICN).

No caso de atribuição de licença, na sequência da aprovação da Declaração de Impacte Ambiental (DIA), é obrigatória a realização de vistoria pelas entidades envolvidas no licenciamento, num prazo de 6 meses, a fim de comprovarem a conformidade com os termos e condições da licença, tal como está regulado no nº 1 do Artigo 31º.

O Artigo 41º, comum ao DL nº 270/2001 e ao novo diploma, diz respeito ao Plano de Pedreira, documento fundamental para atribuição da licença e para o industrial poder desenvolver a sua actividade. O Plano de Pedreira compreende o Plano de Lavra e o PARP, devendo estar devidamente articulados entre si. Os planos deverão ser actualizados trimestralmente, devendo ser respeitados os objectivos finais da exploração, processos e eventuais acções de monitorização durante e após as operações.

O Plano de Pedreira, segundo o ponto 3 do Artigo 41º, deve contemplar ainda a minimização do impacte ambiental, o aproveitamento sustentável da massa mineral, a situação económica do agente e o princípio das Melhores Técnicas Disponíveis (MTD).

Caso o explorador pretenda realizar alterações ao Plano de Pedreira, deverá proceder à sua revisão e posterior aprovação pelas entidades competentes, devendo ser assinado pelo autor e/ou por todos aqueles que nele participem.

Relativamente ao licenciamento de uma unidade fabril, o enquadramento legal apresenta-se bastante complexo e burocrático, particularmente no que diz respeito à avaliação do impacte ambiental, tal como facilmente se constatará mais adiante. Tratando-se apenas de algumas considerações ligadas ao processo de licenciamento de unidades industriais, abstemo-nos de referir os prazos constantes nos Decretos-Lei a seguir referidos.

O Decreto-Lei nº 69/2003 de 10 de Abril, estabelece as normas disciplinares do exercício da actividade industrial, revogando o DL nº 109/91 de 15 de Março, posteriormente alterado pelo DL nº 282/93 de 17 de Agosto.

O DL nº 69/2003 não impondo regras específicas de localização visto estarem contempladas nos PDMs, estabelece requisitos relativos ao licenciamento de estabelecimentos industriais a instalar em áreas de localização empresarial.

O Capítulo II do DL nº 69/2003 regula o licenciamento industrial, cujo processo é coordenado pela respectiva entidade coordenadora que, será a respectiva sociedade gestora no caso de estabelecimentos industriais situados em ALE, ou a Câmara Municipal da respectiva área de localização, se o estabelecimento industrial for do tipo 4.

Posto isto, impõe-se a definição de alguma terminologia adoptada no DL nº 69/2003 para um melhor esclarecimento do diploma.

Assim, "ALE", diz respeito à Área de Localização Empresarial, sendo por isso uma zona territorialmente delimitada e licenciada para a instalação de determinado tipo de actividades industriais, podendo ainda integrar actividades comerciais e de serviços administrada por uma sociedade gestora.

O Artigo 12º regula o licenciamento de instalações e suas alterações.

No ponto 2 refere o facto de estabelecimentos estarem sujeitos a determinados regimes específicos, sendo que, neste caso, o pedido de licenciamento só se encontrará devidamente instruído, quando estiver completo com os seguintes elementos:

- Declaração de Impacte Ambiental emitida nos termos do DL nº 69/2000 de 3 de Maio, ou documento comprovativo de se encontrar decorrido o prazo necessário para a produção do respectivo deferimento tácito;

- Notificação ou Relatório de Segurança, de acordo com o disposto no DL nº 164/2001, de 23 de Maio;

- Pedido de Licença Ambiental, nos termos do DL nº 194/2000 de 21 de Agosto;

- Pedido de Autorização Prévia, nos termos do DL nº 239/97 de 9 de Setembro e Portaria nº 961/98 de 10 de Novembro, para opções de gestão de resíduos sujeitas a licenciamento industrial e não abrangidas pelo DL nº 194/2000, de 21 de Agosto.

O ponto 3, refere que a Declaração de Impacte Ambiental poderá ser substituída pelo Estudo de Impacte Ambiental previsto no DL nº 69/2000, de 3 de Maio, se o industrial optar por dar início ao procedimento ali previsto simultaneamente ao processo de licenciamento.

Para estabelecimentos industriais sujeitos a autorização de localização é necessária a respectiva certidão de autorização, para que o pedido de licenciamento se encontre completo.

A entidade coordenadora deverá solicitar pareceres às entidades responsáveis pelas áreas do Ambiente, Higio-Sanitária, da Saúde e da Higiene e Segurança no Trabalho. Caso não obtenha respostas dentro dos prazos previstos, considerar-se-ão favoráveis os pareceres.

Caso não haja consenso nos pareceres emitidos pelas várias entidades envolvidas no processo, caberá à entidade coordenadora promover as acções necessárias para um entendimento, sem prejuízo das regras impostas nas áreas definidas no parágrafo anterior.

Por fim, tal como está referido no ponto 8, a licença de instalação ou de alteração de estabelecimento industrial deverá ser emitida pela entidade coordenadora, incluindo as condições e exigências impostas por todas as entidades envolvidas no processo.

O Artigo 13º refere que a licença ou autorização de obras para construção, ampliação ou alteração de um estabelecimento industrial, pode ser emitida pela Câmara Municipal, desde que o industrial demonstre ter apresentado pedido de licenciamento à entidade coordenadora.

Tal como é regulado no Artigo 14º a licença será emitida pela entidade coordenadora após vistoria e comprovação da conformidade da instalação ou alteração de estabelecimento industrial, podendo estas condições de exploração estarem sujeitas a

reavaliação, mediante vistoria, com a consequente actualização da respectiva licença de exploração industrial.

O Decreto-Lei nº 69/2000, de 3 de Maio, estabelece o regime jurídico da Avaliação do Impacte Ambiental (AIA) dos projectos de carácter público ou privado, susceptíveis de produzirem efeitos significativos no ambiente.

A AIA permite assim, realizar um levantamento dos possíveis efeitos directos ou indirectos sobre o ambiente natural e social, causados por projectos industriais. Contempla ainda a prevenção e execução de medidas mitigadoras e compensatórias, contribuindo assim, para a adopção de decisões ambientalmente sustentáveis.

As entidades envolvidas na AIA são: a Entidade Licenciadora ou competente para a autorização, a Autoridade de AIA, o Instituto de Promoção Ambiental (IPAMB), a Comissão de Avaliação e a Entidade Coordenadora e de Apoio Técnico.

O Artigo 7º do DL nº 69/2000, define as autoridades de AIA. Assim, são autoridades de AIA a Direcção-Geral do Ambiente (DGA) quando a unidade industrial figurar na listagem constante do Anexo I do mesmo DL, a DGA se a entidade licenciadora for um Serviço Central não desconcentrado, um Instituto sob a tutela da Administração Central ou uma Direcção Regional do Ambiente (DRA), e ainda, se o projecto se situar em áreas de jurisdição de duas ou mais DRAs.

Nos restantes casos serão as DRAs as autoridades de AIA, estando a indústria cerâmica aqui enquadrada se a produção de materiais cerâmicos por cozedura for superior ou igual a 75 t/dia, tal como é referido no ponto 5 do Anexo II dedicado à indústria mineral.

As competências das autoridades de AIA têm a ver com a coordenação e a gestão administrativa do procedimento de AIA, com a emissão do parecer quando haja um pedido de dispensa do procedimento de AIA, com a nomeação da Comissão de Avaliação e sempre que for necessário a Autoridade de AIA deverá solicitar a colaboração de consultores especializados.

Deverá ainda elaborar a proposta da Declaração de Impacte Ambiental (DIA) ao Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, devendo após a sua emissão, notificar o IPAMB e a Entidade Licenciadora para a autorização do projecto.

Na Secção II do Capítulo III, do referido DL, regula-se o procedimento de AIA, onde no Artigo 12º é feita referência à elaboração e conteúdo do EIA – Estudo de Impacte

Ambiental que se trata de um documento elaborado pelo proponente no âmbito do procedimento de AIA que contém a descrição sumária do projecto, a identificação e a avaliação dos possíveis impactes ambientais, quer sejam negativos, quer sejam positivos.

Toda a documentação relacionada com o EIA e de relevância para a AIA é enviada pela entidade licenciadora para aprovação pela Autoridade de AIA que, por sua vez, nomeia uma Comissão de Avaliação que deverá pronunciar-se sobre a conformidade do EIA.

Sendo declarada a conformidade do EIA este é enviado ao IPAMB para publicitação e promoção da consulta pública e às entidades públicas com competências na apreciação do projecto.

Após a consulta pública, o IPAMB enviará o relatório ao Presidente da Comissão de Avaliação.

A Comissão de Avaliação depois de recepcionados o relatório da consulta pública, dos pareceres técnicos e da apreciação técnica do EIA, elabora o parecer final do procedimento de AIA, remetendo-o à Autoridade de AIA que, por sua vez envia ao Ministro do Ambiente e do Ordenamento do Território a proposta de DIA (Declaração de Impacte Ambiental).

A Secção III do Artigo 17º regula todo o procedimento da Declaração de Impacte Ambiental (DIA). Assim, a DIA quando condicionalmente favorável deverá especificar as condições em que o projecto pode ser licenciado, contendo ainda as medidas mitigadoras dos impactes ambientais que o industrial deverá tomar.

Após aprovação da DIA pelo Ministro do Ambiente e do Ordenamento do Território, deverão ser notificados a entidade licenciadora e o proponente, sendo que o licenciamento ou autorização de projectos sujeitos a procedimento de AIA, só pode ser levado a cabo após a notificação da respectiva DIA, ou após o decurso do prazo necessário para deferimento tácito.

A Portaria nº 464/2003, de 6 de Junho, identifica a tipologia dos estabelecimentos industriais que integram os tipos 1 a 4, bem como a entidade coordenadora dos respectivos processos de licenciamento.

Assim, os estabelecimentos industriais são enquadrados em 4 tipos, classificados de 1 a 4, tendo em consideração, em sentido decrescente, o grau de risco potencial para o homem e o ambiente.

No Quadro LIII apresentam-se os tipos de estabelecimentos industriais.

No que diz respeito às entidades coordenadoras do Processo de Licenciamento Industrial, para as instalações dos tipos 1, 2 e 3, são as direcções regionais do Ministério da Economia ou as Sociedades Gestoras de Áreas de Localização Empresarial (ALE), no caso de estabelecimentos localizados em ALE.

Para as instalações do tipo 4 as Entidades Coordenadoras são as Câmaras Municipais ou as Sociedades Gestoras de Áreas de Localização Empresarial (ALE), no caso de estabelecimentos localizados em ALE.

Quadro LIII - Tipologia dos estabelecimentos industriais

Tipos	**Características**
1	Estabelecimentos industriais que se encontrem abrangidos por, pelo menos, uma das seguintes circunstâncias: - Anexo I do regime de avaliação do impacte ambiental; - Prevenção e controlo integrados da poluição; - Prevenção de acidentes graves que envolvam substâncias perigosas com a obrigatoriedade de relatório de segurança.
2	Estabelecimentos industriais não incluídos no tipo 1 e que se encontrem abrangidos por, pelo menos, uma das seguintes circunstâncias: - Anexo II do regime de avaliação do impacte ambiental; - Prevenção de acidentes graves que envolvam substâncias perigosas sem a obrigatoriedade de relatório de segurança; - Potência eléctrica contratada superior a 250kVA; - Potência térmica superior a $8x10^6$ kj/h; - Número de trabalhadores superior a 50.
3	Estabelecimentos industriais não incluídos nos tipos 1 e 2 e que se encontrem abrangidos por, pelo menos, uma das seguintes características: - Potência eléctrica contratada inferior a 250 kVA e superior a 25 kVA; - Potência térmica inferior ou igual a $8x10^6$ kj/h e superior a $4x10^5$ kj/h; - Número de trabalhadores menor ou igual a 50 e superior a 5.
4	Estabelecimentos industriais não incluídos nos tipos anteriores.

De seguida referimo-nos brevemente a um conjunto de diplomas importantes, que devem ser tidos em conta, quer durante o processo de licenciamento de uma unidade fabril, quer durante a laboração dessa mesma unidade:

Portaria nº 470/2003 de 11 de Junho - estabelece as regras para o cálculo das taxas referidas no Artigo 25º, do Decreto-Lei nº 69/2003, exceptuando-se as taxas cobradas pelas Câmaras Municipais, sendo os valores da responsabilidade do município da área de localização do estabelecimento industrial.

Portaria nº 330/2001 de 2 de Abril - fixa as normas técnicas para a estrutura da proposta de definição do âmbito do EIA (PDA) e normas técnicas para a estrutura do estudo do impacte ambiental (EIA)

Decreto Regulamentar nº 8/2003 de 11 de Abril - aprova o regulamento do licenciamento da actividade industrial.

Portaria nº 473/2003 de 11 de Junho - define os termos da apresentação dos pedidos de instalação ou de alteração dos estabelecimentos industriais, remetido pelo Decreto-Lei nº 8/2003.

Portaria nº 474/2003 de 11 de Junho - define os documentos que devem instruir os pedidos de autorização de localização de estabelecimentos industriais apresentados junto das Câmaras Municipais ou das Direcções Regionais do Ambiente e Ordenamento do Território, revogando ainda a Portaria nº 30/94, de 11 de Janeiro.

Decreto-Lei nº 46/94 de 22 de Fevereiro - estabelece o regime de licenciamento da utilização do domínio hídrico, sob jurisdição do Instituto da Água.

Decreto-Lei nº 70/2003 de 10 de Abril - estabelece o regime de licenciamento da instalação das áreas de localização empresarial (ALE), bem como os princípios gerais relativos à sua gestão.

Decreto-Lei nº 194/2000 de 21 de Agosto - tem por objectivo a prevenção e o controlo integrados da poluição proveniente de certas actividades industriais, estabelecendo medidas para evitar ou reduzir as emissões para o ar, água e solo.

Portaria nº 1047/2001 - aprova o modelo para o pedido de licenciamento ou de autorização das actividades abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 194/2000 de 21 de Agosto, que institui a licença ambiental para a prevenção e controlo integrados da poluição proveniente dessas actividades; o referido modelo, designado abreviadamente por «formulário PCIP», consta no anexo da presente Portaria.

Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro de 2003 - cria um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa

(GEE), na União Europeia; cada Estado Membro deverá elaborar um Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão de CO_2 (PNALE), respeitando os critérios enumerados em Anexo II da referida Directiva; no resumo da proposta portuguesa, consta a atribuição gratuita aos sectores incluídos na Directiva 2003/87/CE, de licenças de emissão correspondentes a 116,6 Mt CO_2 (~ 38,9 Mt CO_2 / ano), para a fase piloto de 2005 – 2007, montante esse que inclui uma reserva de 9,2 Mt CO_2 (~ 3,1 Mt CO_2 / ano) para novas instalações, estando 239 unidades abrangidas pela Directiva.

Tratando-se de uma nova abordagem no que diz respeito a emissões gasosas, o industrial dispõe de duas soluções: ou investe em novas tecnologias mais limpas e em combustíveis que produzam menos CO_2, ou então poderá adquirir no mercado licenças de emissão que cubram as emissões de CO_2 que necessita para manter a sua unidade industrial em laboração.

Os principais impactes ambientais verificados na indústria da cerâmica estrutural têm a ver com a produção de resíduos e emissões atmosféricas resultantes dos processos térmicos ligados às fases de secagem e cozedura, durante as quais podem surgir alguns contaminantes dependendo do tipo de combustível e da composição das matérias-primas.

Amaral (2005), no seu estudo sobre o sector da cerâmica estrutural refere os seguintes valores de emissão de poluentes:

Flúor - inferior a 0,05 kg/t, detectados em 95 % das empresas estudadas.

SO_2 – inferior a 0,5 kg/t, detectados em 66 % das empresas estudadas.

Partículas – inferior a 0,2 kg/t, detectados em 75 % das empresas estudadas.

Cloretos (HCl) – inferior a 0,11 kg/t detectados em 85 % das empresas estudadas.

No âmbito do PNALE, foram atribuídas 592 625 licenças anuais (t CO_2), para o período de 2005 – 2007, a 75 empresas nacionais do sector da cerâmica.

O valor característico de emissão de CO_2 (libertado durante a cozedura, devido à combustão dos combustíveis e à calcinação dos carbonatos), tem vindo a diminuir, graças às medidas tomadas para a redução de emissões e consumos energéticos adoptadas pela indústria. Assim, em 1990, para a indústria cerâmica, foram libertados 223 kg de CO_2 por cada tonelada de produto cerâmico produzido, em 2002 as emissões ficaram-se por 148 kg, enquanto que, actualmente as emissões são de 112 kg CO_2 por tonelada produzida.

Para valores de 2004 e, atendendo à produção nacional global de 3 346 128 t, a emissão de CO_2 cifra-se em 37 782 t/ano. Considerando as licenças atribuídas (592 625 t CO_2/ano), conclui-se que Portugal possui um saldo positivo de licenças disponíveis de 215843 t CO_2.

De referir, no entanto, que se Portugal estivesse a produzir na sua máxima capacidade (677 600 t/ano), o saldo apresentar-se-ia negativo (- 84 975 t CO_2).

Decreto-Lei nº 197/2003 de 27 de Agosto - faz a revisão da classificação nacional de actividades económicas; assim, segundo a CAE-Rev. 2.1, apresenta em secções e subsecções as actividades económicas, às quais estão associados os respectivos códigos; o Quadro LIV mostra as actividades económicas que eventualmente poderão surgir no âmbito deste trabalho e os respectivos códigos.

Quadro LIV - CAE – Ver. 2.1

Divisão	Grupo	Classe	Subclasse	Designação
				Secção C – Indústrias Extractivas
				Subsecção CB – Ind. Extractivas, com excepção da extracção de produtos energéticos
14				Outras indústrias extractivas
	141			Extracção de pedras
		1412		Extracção de calcários, gesso e cré
			14121	Extracção de calcário e cré
	142			Extracção de areias e argilas
		1421	14210	Extracção de saibro, areia e pedra britada
		1422	14220	Extracção de argila e caulino
				Secção D – Indústrias Transformadoras
26				**Subsecção DI – Fabricação de outros Produtos Minerais não Metálicos**
	262			Fabricação de produtos cerâmicos não refractários (excepto os destinados à construção) e refractários
		2621		Fabricação de artigos cerâmicos de uso doméstico e ornamental
			26211	Olaria de barro
			26212	Fabricação de artigos de uso doméstico de faiança, porcelana e grés fino
			26213	Fabricação de artigos de ornamentação de faiança, porcelana e grés fino
		2622	26220	Fabricação de artigos cerâmicos para usos sanitários
		2623	26230	Fabricação de isoladores e peças isolantes em cerâmica
		2624	26240	Fabricação de outros produtos em cerâmica para usos técnicos
		2625	26250	Fabricação de outros produtos cerâmicos não refractários (excepto os destinados à construção)
		2626	26260	Fabricação de produtos cerâmicos refractários
	263	2630		Fabricação de azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas de cerâmica
			26301	Fabricação de azulejos
			26302	Fabrcação de ladrilhos, mosaicos e placas de cerâmica
	264	2640		Fabricação de tijolos, telhas e outros produtos de barro para a construção
			26401	Fabricação de tijolos e telhas
			26402	Fabricação de abobadilha
			26403	Fabricação de outros produtos de barro para a construção

Excerto do Anexo do Decreto-Lei nº 197/2003

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto - estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, revogando ainda o DL nº 74/90 de 7 de Março.

Decreto-Lei nº 239/97 de 9 de Setembro - estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenamento, tratamento, valorização e eliminação, de forma a não constituir perigo ou causar prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente.

Portaria nº 961/98, de 11 de Novembro - estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia das operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos ou outros tipos de resíduos.

Decreto-Lei nº 242/2001 de 31 de Agosto - tem por objectivo a diminuição dos efeitos directos ou indirectos das emissões de compostos orgânicos voláteis para o ambiente, resultantes da aplicação de solventes orgânicos, nomeadamente em processos de revestimento de materiais, bem como dos riscos potenciais dessas emissões para a saúde humana e para o ambiente.

Decreto-Lei nº 292/2000 de 14 de Novembro - aprova o regime legal sobre poluição sonora, também designado "Regulamento Geral do Ruído".

Decreto-Lei nº 544/99 de 13 de Dezembro - estabelece as regras relativas à construção, exploração e encerramento de aterros para resíduos resultantes da exploração de depósitos minerais e de massas minerais ou de actividades destinadas à transformação dos produtos resultantes desta exploração, tendo em vista evitar ou reduzir os potenciais efeitos negativos sobre o ambiente e os riscos para a saúde pública.

Portaria nº 53/71 de 3 de Fevereiro - regula a prevenção técnica dos riscos profissionais e a higiene nos estabelecimentos industriais.

Portaria n.º 702/80 de 22 de Setembro, tem a ver com o facto do Regulamento Geral de Segurança e Higiene do Trabalho nos Estabelecimentos Industriais, aprovado pela Portaria n.º 53/71, de 3 de Fevereiro, encontrar-se desactualizado, sendo necessária a sua revisão; entre as alterações conta-se a explicitação do campo de aplicação do presente Regulamento aos três sectores da propriedade dos meios de produção previstos na Constituição da República Portuguesa, a saber: o público; o cooperativo; o privado.

Igualmente de ressaltar o particular cuidado na descrição dos deveres de ambas as partes da relação contratual do trabalho no campo específico da higiene e segurança.

Portaria nº 193/2002 de 4 de Março - estabelece o modelo do relatório de informação sobre acidentes graves, disponível no endereço electrónico da Direcção-Geral do Ambiente, bem como o seu preenchimento online e reenvio àquela entidade.

Decreto-Lei nº 80/2006, de 4 de Abril, estabelece as regras a observar no projecto de todos os edifícios de habitação e de serviços, sem sistemas de climatização centralizados.

Portaria nº 164/2001, de 7 de Março - diz respeito à localização de projectos candidatos ao Programa Operacional de Economia (POE), com vista a incentivar o investimento nas zonas mais desfavorecidas, tendo-se para o efeito criado três zonas de modulação regional, quer para os Sistemas de Incentivos às Pequenas Iniciativas Empresariais (SIPIE), quer para os Sistemas de Incentivos à Modernização Empresarial (SIME).

Assim, tendo em conta o nível de desenvolvimento económico de cada região, as zonas são classificadas como:

Zona III – Prioridade máxima.

Zona II – Prioridade intermédia.

Zona I – Tratamento sem prioridade.

No caso particular do Concelho de Santiago do Cacém, inserido na região do Alentejo Litoral, quer para o SIPIE, quer para o SIME, o Concelho encontra-se integrado na Zona II.

9.2. Reservas Geológicas

Atendendo aos resultados obtidos nos ensaios tecnológicos das matérias-primas estudadas, as suas localizações e acessibilidades e reservas, perece-nos evidente que as argilas do Plio-Plistocénico associadas a cascalheiras e areias das zonas altas e aplanadas serão as mais adequadas para aplicação na indústria da cerâmica estrutural.

De acordo com a Carta Geológica nº 42-C, à escala 1:50000, de Santiago do Cacém, facilmente se constata que os afloramentos Plio-Plistocénicos que surgem no seio da Formação de Mértola e na Formação de Mira, são em grande número e com extensões consideráveis, aumentando as suas áreas para Sul, garantindo seguramente uma alimentação contínua e duradoura, de uma unidade fabril vocacionada para a cerâmica estrutural.

Tomando como exemplo o afloramento onde foi colhida a argila A117 (argila essa que só por si, poderá constituir uma boa matéria-prima), no lugar da Barradinha, a amostragem foi efectuada numa herdade de 40 hectares. Considerando que a argila Plio-Plistocénica forma um horizonte sensivelmente com 5 m de espessura, estamos perante um depósito de reservas estimadas em 2 000 000 m^3. Considerando um peso específico de 2,73 da argila da amostra A117, obtém-se aproximadamente 5 460 000 t de matéria-prima.

Supondo uma unidade fabril, com produção diária de 200 t e laborando 330 dias por ano, considerando ainda que não haveria alteração do ritmo de produção, teria um consumo de matéria-prima estimado em 66 000 t/ano, o que leva a que só aquela área garantiria uma laboração durante cerca de oito décadas.

As margas Jurássicas, apesar de possuírem menores potencialidades que as argilas referidas anteriormente tendo em consideração os resultados tecnológicos obtidos, se sujeitas a moagens mais repuxadas, poder-se-iam obter melhores "performances" como matérias-primas cerâmicas. Porém, as reservas existentes, bem como a grande heterogeneidade composicional das margas, a descontinuidade da faixa Jurássica onde afloram e a grande variabilidade nas possanças dos horizontes margosos, tornam-nas pouco interessantes para uma possível aplicação, não obstante em certos locais apresentarem espessuras da ordem de três dezenas de metros.

As dolomias, com altos teores de MgO (20 a 21 %) e os calcários dolomíticos, são das litologias melhor representadas na região, possuindo aptidão para serem utilizadas como matérias-primas na indústria cerâmica, se bem que estejam sendo fundamentalmente exploradas para a construção civil. As dolomias juntamente com margas dolomíticas e os calcários da Fateota, de idade Sinemuriano-Toarciano, constituem uma formação com espessura aproximada de 100 m, sendo por isso um recurso com reservas bastante assinaláveis. Como já foi referido no Capítulo 2, secção 2.1.7., dedicada aos recursos minerais da região de Santiago do Cacém, as reservas de dolomitos da Fateota e de Santa

Cruz foram estimadas em 82 milhões de m^3 e as reservas dos dolomitos em plaquetas foram estimadas em 16 milhões de m^3.

Reservas ainda maiores são as de calcário de Deixa-o-Resto, datados do Oxfordiano-Kimeridgiano, apresentando a formação, espessuras que em certos locais poderão chegar aos 600 m, proporcionando reservas na ordem de 62 milhões de m^3.

As areias, pertencendo a terrenos Plio-Plistocénicos, correspondentes a níveis de praia, duna e aluvião, são de facto o recurso com maior expressão na região, formando espessa camada de cobertura que pode atingir nalguns locais cerca de 100 m.

Finalmente, no que diz respeito ao xisto, proveniente da Formação de Mira, também utilizado nos ensaios tecnológicos, atendendo ao facto que, só o xisto alterado possui interesse cerâmico, actualmente não existe nenhum estudo desenvolvido no sentido de aferir as reservas desta matéria-prima na região.

9.3. Reservas Hídricas

No que diz respeito ao fornecimento de água a uma unidade fabril, não nos parece que haja grandes limitações ao nível do Concelho de Santiago do Cacém, visto, este ser bem servido por linhas de água com caudais razoáveis e por aquíferos generosos, posicionados, particularmente, em terrenos do Plio-Plistocénico.

Supondo uma unidade fabril para cerâmica estrutural com produção diária da ordem de 200 t/dia de pasta verde, laborando 16 h diárias, e admitindo que numa extrusão sem vapor, o material sai com cerca de 19 % de humidade, onde 10 % correspondem a humidade já existente na matéria-prima (vulgarmente inferior à humidade determinada em laboratório) e 9 % adicionada, conclui-se que uma fábrica a funcionar nestas condições necessita diariamente de 18000 l de água, ou seja de 1125 l/h, o que requer um abastecimento de água que garanta um caudal na ordem dos 0,3 l/s, valor este, perfeitamente coberto pelos recursos hídricos existentes no Concelho de Santiago do Cacém.

De facto, na área definida pela bacia de Sines, o aquífero carbonatado do Jurássico, apesar de revelar uma certa dependência da precipitação anual, evidencia boa capacidade de auto-regulação, graças à cobertura Cenozóica sobrejacente que facilita a recarga do

aquífero, não sendo de negligenciar a recarga directa localizada ao longo das formações carbonatadas com orientação N-S e que passam por Santa Cruz e Santiago do Cacém, onde a carsificação inerente a estas litologias permite a circulação subterrânea

Segundo o relatório de 2001 elaborado pela Comissão de Coordenação da Região Alentejo sobre os Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo, onde é feito um levantamento dos furos de captação de água e suas produtividades, constata-se que a região possui furos com valores de caudal superiores a 1 l/s, muitas vezes maiores que 6 l/s e nalguns casos superiores a 100 l/s, particularmente na zona da Lagoa de Santo André, onde se observam fenómenos de artesianismo.

Não havendo informação tão detalhada sobre o sistema aquífero nos terrenos Paleozóicos, onde pautam os xistos e os grauvaques localizados a Este de Santiago do Cacém, constata-se que a permeabilidade e a produtividade das captações baixa substancialmente, comparativamente com os terrenos Plio-Quaternários (segundo ERHSA 2001 na zona de Abela – Ermidas – Sado as captações por furo permitem caudais entre 1 a 3 l/s). No entanto, no Grupo Flysch, os caudais de exploração, tendencialmente, são inferiores a 1 l/s, sendo frequente o recurso a águas superficiais, quer para utilização agrícola, quer para abastecimento público ou industrial. Ocorrem, no entanto, casos pontuais onde se encontram caudais bastante superiores àquele, normalmente associados à existência de fracturas com enchimento de Quartzo e grauvaque (especialmente de grão mais grosseiro), ocorrendo os caudais mais baixos nas zonas onde a presença de xisto é mais evidente, pois este, quando argilizado tende a colmatar as fracturas existentes. Os caudais, são por isso mais elevados a Norte que a Sul, reflectindo uma maior relação grauvaque / xisto, na Formação de Mértola, quando comparada com a Formação de Mira.

A Bacia Terciária do Sado, também situada a Leste de Santiago do Cacém, onde afloram formações Plio-Plistocénicas, que compreendem areias, argilas e calhaus mal rolado e, ainda, depósitos Miocénicos, revela permeabilidade variável, sendo incipiente nos terrenos argilosos e margosos, no entanto, há registo de furos com caudais da ordem de 10l/s.

Relativamente a um local preferencial para instalação de uma unidade fabril, no que diz respeito ao abastecimento de água, não há dúvidas que os terrenos Plio-Quaternários asseguram um bom fornecimento. No entanto, a localização das matérias-primas que melhores resultados proporcionaram nos ensaios tecnológicos, encontram-se em terrenos

Plio-Plistocénicos, aflorantes no seio da Formação de Mértola, geograficamente localizados no lugar da Barradinha, na estrada que une Santiago do Cacém a Ermidas-Sado. Por sua vez, estes terrenos também garantem um bom fornecimento de água, atendendo às necessidades de uma unidade fabril com as características atrás referidas e, visto a zona estar bem servida de albufeiras, nomeadamente a albufeira da Corona, situada junto à aldeia de Abela e Lousal, situada a Norte de Santiago do Cacém, barragem essa que servia para o abastecimento das minas do Lousal.

9.4. Conjuntura Económica

A viabilidade para a instalação de uma unidade fabril na zona de Santiago do Cacém está obviamente, dependente do cenário económico que se observa actualmente em Portugal e, particularmente, na região Alentejana.

A recessão económica que vive o país, uma das mais graves desde o 25 de Abril de 1974, não apresenta indícios de abrandamento pelo menos nos próximos anos, reflectindo-se sobremaneira na construção civil, a qual vem sentindo graves constrangimentos desde 2002, afectando directamente os sectores produtores de materiais de construção, nomeadamente o sector da cerâmica estrutural.

A realidade da situação actual no que diz respeito à construção civil é confirmada por uma estimativa da AECOPS (Associação de Empresas de Construção e Obras Públicas) sobre a quebra no consumo de cimento, a qual deverá ter rondado os 3% durante os primeiros quatro meses de 2006, com as vendas a decrescerem de um total de 2,6 milhões de toneladas, até Abril de 2005, para um valor estimado de 2,5 milhões, em igual período de 2006.

A produção de edifícios residenciais e não residenciais, durante os primeiros cinco meses de 2006 reflecte maior abrandamento do que em igual período do ano precedente, sendo reflexo disso as opiniões dos empresários do sector, cujo resultado foi de – 32 %, face a um saldo médio de – 20 % do ano transacto. Um outro indicador que corrobora o que foi dito anteriormente é a informação disponibilizada pelas Instituições de Crédito à AECOPS, apontando para quebras sensíveis nos pedidos de novos créditos durante o primeiro trimestre de 2006 (-15 % em número e cerca de -7 % em valor), bem como a redução de 7 % no número de contratos celebrados.

Por fim, segundo informação do INE, enquanto no primeiro trimestre de 2005 haviam sido licenciados 19145 novos fogos habitacionais, até final de Março de 2006 registaram-se cerca de 17800 licenciamentos, verificando-se uma quebra de 1345 fogos.

No que diz respeito ao sector da cerâmica estrutural, que, inclui a produção de telhas e acessórios de telhado, tijolos, abobadilhas e outros materiais para a construção, também apresenta indicadores pouco favoráveis, registando-se a nível nacional 150 empresas localizadas, principalmente, nos Distritos de Aveiro, Leiria e Lisboa.

As exportações, devido em grande parte aos custos associados ao transporte, têm pouca expressão, contribuindo para um cenário pouco optimista. Os principais mercados de destino em 2004, foram os PALOPs, a representarem no seu conjunto 46,1 %, enquanto a Espanha absorve cerca de 40 %, com as telhas a representarem 72,5 % e os tijolos 24,8 % das exportações (Oliveira, 2005).

As importações, são na sua maioria provenientes de Espanha, contribuindo este país com 93 % do total, representando a França 5 % e outros países 2 %.

Numa situação mais confortável encontra-se o subsector dos pavimentos e revestimentos cerâmicos, sendo produzidos fundamentalmente em cerca de 40 empresas, localizadas na sua maior parte nos Distritos de Aveiro e Coimbra e com uma capacidade produtiva anual que ultrapassa os 80 milhões de metros quadrados. As produções neste subsector, em 2003, atingiram 70 milhões de metros quadrados, representando 1,2% da produção mundial e 4,9 % da produção da União Europeia, colocando Portugal em 14° lugar a nível mundial e o 3° na União Europeia, depois da Itália e da Espanha (Oliveira, 2005). Este cenário mais favorável também se reflecte no comércio externo, com Portugal em 2004 a conseguir um aumento de 11,9 % nas exportações, em relação ao ano anterior.

Relativamente ao subsector do tijolo e abobadilha, no que concerne à potência instalada / produção em 2004, verificou-se que a potência de produção instalada nas unidades fabris, a nível nacional foi de 6 050 000 t, enquanto que a produção nacional foi de 3 364 128 t (Amaral, 2005). Ainda segundo a mesma autora, no intervalo que estabelece para as produções por fábrica e, atendendo a um período de laboração de 330 dias, conclui que 26 unidades possuem uma produção inferior ou igual a 50 000 t/ano (~ 150 t/dia), 18 unidades produzem anualmente entre 50 000 t – 100 000 t (150 t/dia – 300 t/dia), 4 unidades produzem entre 100 000 – 200 000 t/ano (300 t/dia – 600 t/dia) e finalmente somente 3 unidades fabris ultrapassam os 200 000 t/ano (~ 600 t/dia).

Analisando agora, a produção de tijolo e abobadilha, no ano de 2004, no Distrito de Setúbal, constata-se que produziu cerca de 200 000 t/ano, cerca de 6,0 % da produção nacional, colocando-se como o 4º distrito mais produtivo em Portugal, possuindo ainda uma capacidade de produção instalada de 325 000 t/ano.

Atendendo à proximidade geográfica de Santiago do Cacém do Algarve, esta região, será pois uma possibilidade de escoamento de cerâmica estrutural, bem como todo o Alto e Baixo Alentejo, não havendo registos de produções naquelas zonas.

No entanto, a região algarvia, apesar de não possuir as produções verificadas no Distrito de Setúbal, em 2004, produziu cerca de 110 000 t, cerca de 3,3 % do total a nível nacional, mas possuindo ainda uma capacidade instalada para 256 000 t/ano.

Porém, uma nova unidade fabril, terá forçosamente que conquistar mercado, pelo que terá de produzir a um custo inferior às unidades já existentes que, normalmente, se caracterizam por serem pequenas e médias empresas. Para tal, a unidade fabril, deverá dimensionar-se de forma a que produza maiores quantidades, visto que, quanto maior for a fábrica e maior a produção, menor serão os seus custos, mas também maiores serão os investimentos.

Atendendo à realidade nacional, no que diz respeito à construção civil e ao actual cenário vigente na indústria da cerâmica estrutural, verificando-se valores de produção muito aquém das capacidades instaladas, não nos parece que seja o momento mais favorável para o desenvolvimento de um projecto de instalação de uma unidade fabril, para a produção de cerâmica estrutural.

Capítulo 10

Conclusões

1. As investigações levadas a efeito puseram em evidência, em primeiro lugar, uma série de aspectos sócio-económicos do Concelho de Santiago de Cacém que revelaram tratar-se dum território com fortes potencialidades.

O Concelho de Santiago do Cacém sendo eminentemente agrícola, com uma baixa densidade populacional, mas geograficamente estratégico, atendendo à proximidade de grandes centros urbanos, particularmente activos como são Setúbal e Lisboa, bem como a sua proximidade à região do Algarve e o interior do Alentejo facilmente acessível graças a boas vias de comunicação, rodoviária e ferroviária, permite considerar particularmente interessante o seu desenvolvimento industrial.

A criação de políticas no sentido de incrementar o desenvolvimento industrial de forma equilibrada e harmoniosa, respeitadora das boas regras ambientais, possibilitará por certo a fixação de mais população jovem, contrariando a tendência geral de todo o Alentejo para a desertificação humana e para o aumento do envelhecimento da sua população.

É, de facto, nas faixas etárias mais jovens, nomeadamente na faixa entre 20 e 24 anos, que se observa o maior número de desempregados sendo, por isso, Santiago do Cacém um Concelho pouco atraente para os jovens. Assim, só será possível contrariar este cenário com investimento e desenvolvimento industrial, sem descurar, no entanto, o sector primário, atendendo à forte vocação do Distrito para a actividade agro-florestal, também ela subaproveitada.

Apesar de se tratar, de uma região onde a indústria cerâmica não possui forte tradição comparativamente com outras regiões de Portugal há, no entanto, alguma actividade, particularmente no campo da olaria.

O presente estudo contribuiu para pôr em evidência a geodiversidade e os recursos geológicos da região de Santiago do Cacém. De facto, a variedade litológica e os recursos e reservas evidenciadas por algumas formações geológicas, levam a pensar que, se exploradas de forma criteriosa poderão contribuir para o desenvolvimento da região.

Por exemplo, a extensa área onde aflora a Formação de Mira constituída por níveis possantes de xisto alterado, compreende boas reservas deste material que garantem a alimentação de possíveis indústrias cerâmicas. De facto, antecedentes históricos parecem comprovar a utilização de xisto no fabrico de peças cerâmicas. A análise semi-quantitativa por Difracção de Raios X (DRX), da composição mineral de peças cerâmicas de Miróbriga, revelou uma forte presença de Quartzo, Plagioclase e Ilite, situação que aponta, muito provavelmente, para o uso do xisto da Formação de Mira como matéria-prima utilizada na manufactura das referidas peças cerâmicas.

Outras formações geológicas com fortes reservas na região são aquelas que envolvem, tanto dolomias como calcários, matérias-primas bastante versáteis com aplicações industriais que ultrapassam a da indústria cerâmica. Na realidade, estes geomateriais poderão também ser empregues como carga no fabrico de plásticos, borracha, detergentes, papel, alimentos, cosmética e na indústria vidreira, incrementando a resistência aos choques térmicos das peças produzidas.

Igualmente, as areias Plio-Plistocénicas são, de facto, dos recursos geológicos da região com maiores reservas, ocorrendo, nalguns casos, espessuras de cerca de 100 m, podendo estes geomateriais ser especialmente destinados à construção civil e obras rodoviárias e ferroviárias, visto possuírem boas características geotécnicas de densificação, devidas à presença de matriz argilosa.

Associadas às areias e a terrenos Quaternários encontram-se ainda cascalheiras de cascalho e burgau, especialmente destinados à construção rodoviária, mas podendo também ser utilizados como fonte de Quartzo.

Atendendo às reservas evidenciadas e à actual situação em que se encontra a actividade extractiva de areias, é fundamental um melhor ordenamento territorial e a determinação de áreas cativas destinadas à sua exploração.

2. Os estudos efectuados às matérias-primas e às pastas cerâmicas com elas preparadas, permitiram tecer as considerações gerais já referidas no Capítulo 8, pelo que seguidamente se fará uma síntese dos resultados mais relevantes, obedecendo à ordem dos ensaios realizados.

Nas considerações que se tecem de seguida não são feitas referências aos resultados correspondentes às amostras que não participaram na formulação das pastas, apesar de algumas delas terem sido submetidas a ensaios tecnológicos.

2.1. Um dos parâmetros determinantes para as "performances" de qualquer matéria-prima particularmente na indústria cerâmica, é a granularidade e a granulometria que, estão altamente dependentes da eficácia do processo de desagregação das partículas e da moagem. Tratando-se de um processo puramente laboratorial foi utilizado um moinho de maxilas que não permitia grande rigor na saída do material, após cominuição, tendo condicionado fortemente a distribuição granulométrica de cada uma das amostras, sendo seguro que, em fase de processo industrial, conseguir-se-ão melhores resultados.

Todavia, e atendendo a que todas as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento, as matérias-primas com características mais argilosas, foram aquelas que evidenciaram uma granularidade mais fina, revelando, no entanto, um forte contributo das fracções mais grosseiras, reflectindo-se nos seus posicionamentos no Diagrama de Winkler (Figura 69). A corroborar o que foi dito, são os posicionamentos das margas A1 e A5, fora de qualquer campo de aplicação cerâmico, com especial relevo para a marga A5, apesar da sua composição mineralógica, na qual a Esmectite surge com algum relevo, acompanhada de Clorite e de Ilite.

De todas as matérias-primas analisadas a argila A112 é aquela que se mostra mais versátil em termos de eventuais aplicações na indústria da cerâmica estrutural, indicando o Diagrama de Winkler que tem apetência para o fabrico do tijolo maciço, tijolo furado, telha e tejoleira. Por outro lado a marga A1A0 e a argila A117 apresentam características granulométricas que lhes permitem ser utilizadas como matérias-primas para o fabrico do tijolo maciço, tijolo furado e telha. Finalmente, o xisto alterado A120 parece ter apetência somente para o fabrico de tijolo.

2.2. No que diz respeito ao ensaio de expansibilidade, de uma maneira geral as amostras estudadas apresentaram valores relativamente baixos de expansibilidade, facto que revela que nenhuma das matérias-primas possui características de argila gorda ou fortemente argilosa.

A marga A5, revelou forte carácter esmectítico, apresentando o maior valor de expansibilidade (20 %) e de humidade (49 %) (Quadro XXXIII), seguindo-se a argila A117 (15 %, 39 %), a marga A1 (10 %, 33 %) e o xisto A120 (10 %, 43 %). As restantes amostras sujeitas a ensaios tecnológicos (A1A0, A10, A16, A112, A118) apresentaram valores de expansibilidade inferiores a 10 %, reflectindo também valores inferiores do teor de humidade.

2.3. A determinação dos limites de consistência é, entre os ensaios físicos, dos mais importantes com vista à caracterização de matérias-primas cerâmicas, visto permitir aferir sobre a sua plasticidade e trabalhabilidade.

Tendo os limites de liquidez sido determinados por dois métodos diferentes, pode-se concluir que através do método penetrométrico se obtém valores superiores relativamente aos determinados pelo método da Concha de Casagrande, situação que se reflecte posteriormente no cálculo do índice de plasticidade. Optou-se pelos valores obtidos pelo método da Concha de Casagrande em detrimento dos valores obtidos pelo método penetrométrico, visto que o primeiro método tem aplicação mais generalizada, permite obter valores de limite de liquidez mais conservadores e, também pelo facto de ser o Diagrama de Casagrande que caracteriza a apetência das matérias-primas cerâmicas para a indústria cerâmica estrutral (Figura 72) e, por isso, o melhor adaptado aos resultados da plasticidade obtidos pelo método da Concha de Casagrande.

O índice de plasticidade revelou ser a argila A117 (IP = 29 %), a matéria-prima mais plástica, seguida da marga A5 (IP = 22 %). Comparativamente com outras argilas comuns, estas duas matérias-primas mostraram índices de plasticidade bastante altos, ficando colocadas no Diagrama de Casagrande e nos seus domínios de Gippini, no campo B, facto que indica que são materiais com características adequadas para a conformação por extrusão. As restantes matérias-primas evidenciaram índices de plasticidade inferiores às duas anteriormente referidas, posicionando-se na área correspondente às matérias-primas de baixa plasticidade. A amostra de xisto A120, foi a única que se posicionou na área abaixo da Linha A, revelando alguma matéria orgânica, comprovada também pela digestão com o auxílio de peróxido de oxigénio a 35 %.

2.4. Os ensaios para a determinação da superfície específica e capacidade de troca catiónica, mais uma vez fizeram sobressair o carácter argiloso da marga A5 (SE = 17,3m^2/g). De referir que, a seguir àquela amostra, foram as argilas A117 e A112 as matérias-primas que apresentaram os valores de superfície específica mais altos, 10,2 m^2/g e 9,4m^2/g, respectivamente (Quadro XXXVII).

A capacidade de troca catiónica, apesar de estar relacionada com a superfície específica dos minerais argilosos constituintes da argila, no presente estudo não se encontrou uma relação sensível entre os valores obtidos em cada um dos ensaios. Se é verdade que a marga A5 obteve os maiores valores em ambos os ensaios (SE = 17,3 m^2/g;

CTC = 12,2 meq/100g), também é verdade que tal correspondência não foi observada nas restantes amostras. De facto a amostra A117, eminentemente argilosa, apesar de ter apresentado o segundo valor mais elevado de superfície específica (SE = 10,2 m^2/g), este destaque, já não foi tão evidente na capacidade de troca catiónica (CTC = 7,1 meq/100g). O oposto também se verificou, com as amostras de marga A1A0 e areia quartzosa A118, a revelarem superfícies específicas baixas, 2,3 m^2/g e 0,7 m^2/g, respectivamente e, a apresentarem valores de capacidade de troca catiónica relativamente elevados (amostra A1A0 com CTC = 11,7 meq/100g e amostra A118 com CTC = 8,0 meq/100g).

2.5. Quer a determinação da composição química, quer a determinação da composição mineralógica semi-quantitativa revelaram uma forte componente dolomítica da marga A1, levemente atenuada na amostra A1A0, graças à mistura com a marga A0. A Difracção de Raios X (DRX), mostrou também uma elevada contribuição de Filossilicatos nas margas (A1 – 63 %; A1A0 – 68 %; A5 – 67 %), sendo as amostras A1 e A1A0 essencialmente ilíticas, enquanto a marga A5 possui no seu cortejo mineralógico, de forma bem representativa, Esmectite, Clorite e Ilite.

De modo um pouco surpreendente, a análise semiquantitativa dos difractogramas de raios X revelou uma menor contribuição de Filossilicatos nas argilas A112 e A117, comparativamente com as margas A1 e A1A0, possuindo aquelas argilas, respectivamente, 35 % e 58 % de Filossilicatos.

Também a amostra A10, apresentou um teor considerável de Filossilicatos, não obstante se tratar de uma areia, revelando assim, a presença de uma forte componente argilosa.

O xisto A120, possui como principal Filossilicato o mineral Ilite, possuindo ainda um elevado teor de Quartzo (45 %), facto corroborado pela análise química, que atribui a esta matéria-prima cerca de 61,26 % de SiO_2.

Finalmente, a FRX revela teores relativamente elevados de ferro total nas matérias-primas A10 (9,13 %), A112 (9,76 %), A117 (8,10 %), A120 (7,81 %), A1 (6,22 %) e A1A0 (6,11 %), sendo-lhe atribuídas a responsabilidade pelas tonalidades avermelhadas apresentadas pela maioria destas matérias-primas.

3.1. Analisando desde já os resultados tecnológicos correspondentes às matérias-primas estudadas, conclui-se que as matérias-primas A5, A117 e A112 foram as que

apresentaram melhor trabalhabilidade, tendo-se obtido boas respostas na extrusão e na conformação dos respectivos provetes.

Por sua vez, o xisto A120 manifestou razoável trabalhabilidade e conformação dos provetes.

Das matérias-primas utilizadas na conformação das pastas cerâmicas as que apresentaram piores características de moldagem e conformação foram A1, A1A0 e A10.

Uma propriedade determinante para a avaliação das matérias-primas é, de facto, o índice de plasticidade, referido anteriormente. Quanto maior ele for, de uma maneira geral, maior será também a humidade de extrusão, o que implica valor da retracção verde/seco também maior.

Assim, como seria de esperar, foram as matérias-primas que apresentaram melhor plasticidade e trabalhabilidade aquelas que revelaram valores mais elevados de humidade de extrusão avaliada em base húmida (A5 - 27,4 %; A117 - 24,0 %).

No que diz respeito à retracção verde/seco as matérias-primas que apresentaram maiores retracções foram, como não podia deixar de ser, as mesmas que apresentaram os maiores valores de humidade de extrusão. Assim, as matérias-primas A5 (10,20 %), A117 (7,68 %) e A1A0 (6,96 %), evidenciaram-se por apresentarem valores elevados de retracção verde/seco. As restantes matérias-primas apresentaram valores baixos de retracção: A1 (4,27 %), A112 (4,97 %), A10 (5,50 %) e A120 (4,10 %).

Importa referir ainda que os valores de humidade de extrusão e de retracção verde/seco, verificados nos corpos cerâmicos são, de uma maneira geral, inferiores nas unidades fabris aos obtidos em laboratório. De facto, os teores de humidade verificados numa linha de produção descem substancialmente para valores da ordem de 18 % e 19 %, com implicações óbvias nas retracções verde/seco dos corpos cerâmicos, observando-se normalmente diminuições de 1 a 2 pontos percentuais nesta propriedade, podendo nalguns casos ser superior.

Os ensaios de resistência mecânica à flexão revelaram que as amostras A5 e A117 eram aquelas que apresentavam valores maiores, 98,55 kgf/cm^2 e 76,87 kgf/cm^2, respectivamente. A A112 apresenta um valor de resistência mecânica relativamente baixo (31,99 kgf/cm^2) e as amostras A1 (19,10 kgf/cm^2), A1A0 (18,05 kgf/cm^2), A10 (13,19 kgf/cm^2) e A120 (12,60 kgf/cm^2), revelaram valores muito baixos.

Relativamente às rehidratações e atendendo ao facto de que as peças antes de entrarem num forno de cozedura, não deverão possuir humidades superiores a 3 ou 4 %, os valores obtidos foram muito elevados para qualquer uma das amostras (Quadro XLIII), registando-se todavia as amostras A10 e A120, como sendo aquelas que evidenciaram os valores menores, 4,92 % e 5,42 %, respectivamente.

É evidente, que as rehidratações de humidade a que os corpos cerâmicos estão sujeitos após secagem, estão dependentes não só da composição mineralógica da matéria-prima, mas também do tempo que medeia entre a secagem e a cozedura e, inclusivamente, com a própria época do ano, sendo este último factor condicionador da temperatura ambiente e da percentagem de humidade atmosférica. Terá sido, provavelmente, este factor determinante para os elevados valores observados nalgumas amostras. Referimo-nos particularmente às margas A1 e A1A0.

3.2. No comportamento dos corpos cerâmicos após cozedura a 900° C, verificou-se que todos eles evidenciaram absorções elevadas estando, provavelmente, este fenómeno relacionado com a granularidade de cada matéria-prima, com a forte presença de carbonatos nalgumas delas e consequente reacção com a humidade, dos seus produtos de decomposição (CaO), revelando porosidade aberta considerável e, ainda, nas matérias-primas mais esmectíticas, porventura devido à decomposição ou colapso incompleto da Esmectite.

A marga A5 e as argilas A117 e A112 proporcionaram corpos cerâmicos que apresentaram boa resistência mecânica à flexão, 262,11kgf/cm^2, 117,47 kgf/cm^2 e 106,63kgf/cm^2, respectivamente, levando a que as duas primeiras tivessem revelado as menores absorções (A5 – 13,29 %; A117 – 18,68%). A argila A112 já proporcionou uma absorção maior, tendo-se registado 21,01 %.

Os corpos cerâmicos preparados com as restantes matérias-primas revelaram baixas resistências mecânicas.

As retracções de uma maneira geral também se mostraram elevadas, exceptuando as da areia A10 (4,54 %), do xisto A120 (1,62 %) e da argila A112 (3,69%). No entanto, as retracções observadas na argila A117 (7,46 %) e na marga A1A0 (6,98 %), sendo elevadas, não são totalmente discrepantes em relação a muitas argilas comuns empregues na indústria da cerâmica estrutural.

3.3. Para a temperatura de 1000 ºC regista-se um aumento das resistências mecânicas (Quadro XLV), tendo-se observado incrementos maiores nos provetes das matérias-primas que evidenciaram resistências menores quando cozidas a 900 ºC, nomeadamente, nas margas A1 e A1A0 e no xisto A120.

Parece-nos no entanto, que a melhoria evidenciada por estas matérias-primas, não é compensatória, atendendo à sua possível aplicação no fabrico de tijolo e, visto ser a resistência mecânica satisfatória conseguida só à temperatura de 1000 ºC, facto que implicará maiores consumos energéticos.

As retracções totais, exceptuando as verificadas nas margas A1A0 (13,00 %) e A5 (14,33 %), no geral, e à semelhança das retracções observadas após cozedura a 900 ºC, estão dentro dos valores normais para as argilas comuns nacionais.

As absorções verificadas nos corpos de prova cozidos à temperatura de 1000 ºC continuam a ser elevadas, apesar das retracções evidenciadas pelas amostras serem médias / altas. Excepção feita aos provetes das margas A1A0 e A5 que revelaram absorções de 7,07 % e 8,63 %, respectivamente.

3.4. A 1100 ºC realça-se a resistência mecânica evidenciada pela marga A5 (382,39kgf/cm^2), associada a um valor elevado de retracção (16,44 %) e a uma absorção de 0,67 %, indicando tal facto a existência de baixa porosidade aberta.

A argila A117, apresentando um valor de resistência mecânica, não muito elevado (197,33 kgf/cm^2), no entanto, não compromete a sua utilização como matéria-prima eventualmente em materiais de maior valor acrescentado, como por exemplo, telha e pavimento. Valores completamente díspares são aqueles observados na absorção dos provetes preparados com as margas A1 e A1A0. Enquanto a marga A1 regista um aumento da absorção (20,12 %), em relação à temperatura de cozimento anteriormente referida (1000 ºC), a marga composta (A1A0) apresenta uma das mais baixas absorções (0,87 %). Razões para estas diferenças estão seguramente relacionadas com as composições mineralógicas das duas margas, sendo a marga A1 eminentemente dolomítica, enquanto que a marga A1A0 apresenta teor maior de componente argilosa.

Os provetes da marga A1A0 apresentaram-se completamente vitrificados, tendo-se observado uma ligeira descida na resistência mecânica entre as temperaturas 1000 ºC e 1100 ºC, denunciando alguma sobrecozedura.

4. Por fim, parece-nos que na globalidade os provetes preparados com as matérias-primas, apresentaram rehidratações elevadas após secagem, podendo levar ao enfraquecimento das peças e ao aparecimento de defeitos (caso de fissuração), graças à absorção diferencial verificada entre o núcleo e a superfície dos corpos cerâmicos que, mesmo não sendo evidentes após a secagem, podem surgir durante a cozedura. A solução para este problema passará pela lotação das matérias-primas mais plásticas com outras matérias-primas menos plásticas e por períodos de espera curtos entre a secagem e a cozedura, sendo esta solução de difícil implementação numa unidade fabril, visto que, ao longo da semana, do lote de vagonas que saem do secador, se vão colocando vagonas de reserva que só entrarão no forno no final de semana. Posto isto, os materiais posicionados nas vagonas que foram retiradas do circuito no início da semana poderão passar alguns dias expostos à humidade atmosférica antes de entrarem no forno.

De todas as matérias-primas, a marga A5 foi aquela que se apresentou como a matéria-prima mais "gorda", com resultados bastante satisfatórios no que diz respeito à resistência mecânica à flexão. Atendendo aos resultados menos brilhantes alcançados especialmente pela marga A1A0, parece-nos interessante a lotação entre estas duas margas (A1A0 e A5), facto que não deve ser de todo impossível em termos de extracção, visto estas matérias-primas se encontrarem espacialmente, relativamente perto uma da outra.

O xisto A120 parece mostrar algum potencial como matéria-prima para a fabricação de tijolo, se lotado com matérias-primas mais plásticas, apesar do seu baixo valor de resistência mecânica e alta absorção.

A argila A112 parece também perfeitamente aplicável no fabrico de tijolo, podendo eventualmente ser aplicada em segmentos cerâmicos de maior valor acrescentado, visto ter apresentado valores de resistência mecânica razoáveis, com particular relevo para os seus provetes cozidos a 1100 °C, nos quais se determinou 415,58kgf/cm^2. Porém, um aspecto que parece não jogar a favor desta matéria-prima, são as suas reservas, aparentemente escassas, necessitando algum trabalho de prospecção.

A argila A117 foi uma das que apresentou melhores resultados, garantindo a sua aplicação individual na indústria cerâmica, particularmente no fabrico de tijolo e, eventualmente, no fabrico de telha e pavimento.

5.1. No que diz respeito às pastas cerâmicas elaboraram-se treze pastas, sendo que em três delas (pastas 4, 4`, 5, 5`, 6 e 6`) se realizaram substituições entre as matérias-primas A1 e A1A0.

Relativamente às pastas cerâmicas elaboradas, de destacar em termos de trabalhabilidade, extrusão e conformação de provetes, as pastas nº 4, nº 7 e nº 9, tendo revelado qualquer uma delas muito boa trabalhabilidade e extrusabilidade, proporcionando corpos de prova perfeitos.

Também as pastas nº 1, nº 2, nº 5, nº 5`, nº 6 e nº 8, apresentaram boa trabalhabilidade, com boa conformação de provetes.

As pastas nº 3, nº 4`, nº 6` e nº 10, foram aquelas que deram piores respostas na moldagem, na extrusão e conformação de provetes.

No sentido de se estabelecer termos de comparação entre os resultados da resistência mecânica à flexão e de outras propriedades relevantes obtidos nos ensaios às pastas elaboradas e os valores considerados razoáveis para pastas cerâmicas destinadas aos três subsectores da cerâmica estrutural, no Quadro LV, constam alguns valores de referência para tijolo, abobadilha e telha.

Quadro LV - Valores de referência de pastas cerâmicas para o fabrico de tijolo, abobadilha e telha

Parâmetros	**Tijolo**	**Abobadilha**	**Telha**
RMF Seco	45-50 kgf/cm^2	50-60 kgf/cm^2	70-90 kgf/cm^2
Ret V/S (Valor Max.)	5 %	5 %	6 %
Ciclo de Secagem	24-48 h	24 – 36 h	48 h
Temp. de Cozedura	900 °C ± 50 °C		1000 °C ± 50 °C
RMF Coz.	≥ 100 kgf/cm^2	≥ 130 kgf/cm^2	≥ 160 kgf/cm^2
Ret. Total	5 % - 6 %		
Absorção	10 % - 17 %		Máx. 10 %

Em termos de resistência mecânica à flexão em seco, as pastas n^{os} 1, 6`, 7, 8 e 9, foram aquelas que revelaram os valores maiores (Quadro XLIX), dentro dos parâmetros normais, tendo como ponto comum o facto de todas elas (excepto a pasta nº 6`), possuírem na sua composição cerca de 80 % da argila A117. Resistências particularmente elevadas foram as observadas nas pastas nº 7 (59,58 kgf/cm^2) e nº 9 (68,13 kgf/cm^2), onde para além da argila A117, na primeira delas, foi incorporada dolomia A16 juntamente com xisto A120, tendo na segunda pasta sido incorporado somente o xisto A120.

As restantes pastas mostraram baixas resistências mecânicas, concluindo-se que as pastas com maiores percentagens de marga, proporcionaram menores resistências mecânicas.

Com a formulação das pastas cerâmicas conseguiu-se, de uma maneira geral, reduzir os valores (em %) de rehidratação dos provetes, comparativamente aos valores (em %) obtidos para as matérias-primas individuais. As pastas onde se observaram as menores rehidratações foram as pastas nº 1 (6,26 %) e nº 7 (6,87 %).

Relativamente às retracções verde/seco, nas pastas cerâmicas, observou-se uma maior uniformidade dos valores obtidos e, mais próximos entre si.

5.2. Após cozedura a 900 ºC, notou-se um aumento considerável das resistências mecânicas (Quadro L). Os provetes preparados com as pastas que revelaram os valores mais altos após secagem, continuaram a revelar os valores mais altos depois de cozidos. No entanto, só a pasta nº 9 cuja formulação contém as matérias-primas A117 e A120 revelou um valor aceitável (RMF = 129,41 kgf/cm^2) para o fabrico de tijolo, ficando aquém do desejável para o fabrico de abobadilha e telha. A pasta que revela o segundo valor mais elevado de RMF é a pasta nº 1, com 85,32 kgf/cm^2, mostrando uma resistência abaixo dos parâmetros normais para qualquer um dos subsectores cerâmicos.

Relativamente às retracções observadas na totalidade das pastas, há ainda uma maior uniformização dos valores após cozimento do que após a secagem, verificando-se agora um intervalo de valores mais apertado, com a pasta nº 1 a mostrar a retracção menor (4,13 %) e a pasta nº 6` a mostrar a maior retracção (7,24 %) do conjunto de pastas preparadas.

As retracções totais, de uma maneira geral, são relativamente altas, apresentando-se próximas do limite superior do intervalo que é estipulado para este parâmetro, facto esse que faria prever absorções reduzidas. Na realidade, tal não sucedeu, tendo todas as pastas evidenciado absorções demasiado elevadas.

De todas as pastas cozidas a 900 ºC parece-nos que as pastas nº 1 e nº 9 são as mais equilibradas, revelando as mais altas resistências mecânicas, ficando mesmo assim, a pasta nº 1 aquém do que é desejado. Por outro lado, a pasta nº 1 possui os menores valores em termos de retracção (4,13 %) e absorção (17,13 %), enquanto que a pasta nº 9 apresenta valores, quer para a retracção (6,82 %), quer para a absorção (18,78 %), ligeiramente elevados.

A solução para melhorar a "performance" da pasta nº 1 passaria por um aumento da temperatura máxima de cozedura, ou mesmo pela produção de tijolos de paredes mais espessas, na ordem dos 8 a 9 mm. Parece-nos, no entanto, que uma diminuição do contributo da areia, formulando uma pasta com 90 % de A117 e 10 % de A118, contribuiria para um aumento da resistência mecânica, não penalizando demasiadamente a resposta dos corpos cerâmicos na retracção e na absorção.

5.3. A cozedura a 1000 ºC vem aumentar substancialmente o lote de pastas que evidenciam resistências mecânicas dentro dos parâmetros normais para o fabrico de tijolo e abobadilha. Assim, as pastas n^{os} 1, 2, 3, 4`, 5`, 6`, 7, 8, 9 e 10, apresentam resistências dentro dos parâmetros para o fabrico de tijolo. Para a produção de abobadilha o lote reduz-se às pastas n$^{os}$ 2, 4`, 5`, 7 e 9 e, para o fabrico de telha só a pasta nº 9 parece possuir a resistência mecânica necessária.

Se, em termos de resistência mecânica existe um número razoável de pastas com possibilidade de utilização no fabrico de tijolo, esse número é reduzido quando se analisam as retracções totais e absorções. De facto, após análise destes dois parâmetros conclui-se que só as pastas nº 1 e 3 revelam valores de resistência mecânica, retracção e absorção, dentro dos limites estipulados para o fabrico de tijolo, não havendo nenhuma pasta com qualidade para o fabrico de abobadilha e telha.

No entanto, esta análise demasiado linear, pode ser facilmente contrariada com situações reais, visto produzirem-se materiais cerâmicos estruturais com uma grande diversidade de matérias-primas e pastas com características e propriedades tão díspares.

No entanto, atendendo à temperatura de cozedura de 1000 ºC estamos perante uma situação idêntica à da maioria das matérias-primas, não sendo compensador pela qualidade evidenciada e pelo consumo energético que se observa para uma cozedura àquela temperatura.

5.4. A temperatura de 1100 ºC parece-nos perfeitamente desajustada atendendo aos resultados obtidos para a temperatura de 1000 ºC. De qualquer modo, independentemente dos resultados obtidos na resistência mecânica, a totalidade das pastas testadas apresentaram mais uma vez retracções elevadas. Contudo, as absorções melhoraram substancialmente com especial relevo para as pastas 4`, 5` a revelarem as mais baixas absorções, com 2,32 % para a primeira das pastas referidas e 2,86 % para a segunda.

6.1. Por fim, estabelecendo uma comparação entre os resultados tecnológicos das matérias-primas que mais se destacaram (A5, A112 e A117) e das pastas, no que diz respeito aos valores da resistência mecânica após secagem, foram as matérias-primas A5 e A117 aquelas que mostraram maiores resistências mecânicas à flexão, 98,55 kgf/cm^2 e 76,87 kgf/cm^2, respectivamente. A pasta nº 9 foi do conjunto das pastas testadas a que apresentou melhor resistência, 68,13 kgf/cm^2; tendo as pastas n^{os} 7, 8, 1 e 6` revelado também valores aceitáveis para o fabrico de tijolo.

Relativamente às rehidratações e retracções, as pastas onde foi incorporada a argila A117 revelaram uma ligeira diminuição daquelas variáveis, comparativamente com os valores correspondentes à matéria-prima individual (A117). Em relação à marga A5 não se observaram alterações significativas nestes dois parâmetros e, em relação à argila A112 registaram-se aumentos das rehidratações e retracções nas pastas, comparativamente com os valores observados nas matérias-primas de modo individual.

6.2. A 900 ºC só a pasta nº 9 possui resistência mecânica superior a 100 kgf/cm^2, enquanto isso sucede com as matérias-primas A5, A112 e A117.

Relativamente à retracção, há uma diminuição deste parâmetro da matéria-prima A117 para as pastas, particularmente para a pasta nº 1.

As retracções observadas nas pastas onde foi incorporada a A5 reduziram-se substancialmente, na maior parte para metade, em relação ao valor observado naquela matéria-prima. Já, em relação à amostra A112, as pastas revelaram um aumento da retracção.

No que diz respeito às absorções todas as pastas revelaram aumentos deste parâmetro em relação às matérias-primas nelas incorporadas, tendo sido particularmente notório nas pastas onde foi incorporada a marga A5.

6.3. A 1000 ºC as pastas n^{os} 4, 5 e 6 apresentam valores manifestamente maus, abaixo de 100 kgf/cm^2.

As pastas onde foi incorporada a marga A5, todas elas revelaram piores resistências mecânicas do que as observadas na marga A5. Nas pastas verificaram-se ainda retracções menores e absorções mais elevadas do que na marga A5.

Em relação à argila A112, todas as pastas onde foi incorporada revelaram piores resistências mecânicas, não se tendo observado no cômputo geral, melhorias quer em relação à retracção, quer em relação à absorção.

Comparando os resultados observados na argila A117 e nas pastas onde ela foi incorporada, notaram-se aumentos da resistência mecânica nas pastas nº 5`, nº 7 e, particularmente, na pasta nº 9.

A retracção na pasta nº 1 diminuiu consideravelmente em relação à verificada em A117, tendo-se mantido nas restantes pastas, mais ou menos na mesma ordem de grandeza.

As absorções foram menores nas pastas, excepto nas pastas nº 5 e nº 6.

6.4. Para a temperatura de 1100 ºC a marga A5 apresentou uma resistência mecânica superior às das pastas onde foi incorporada, apesar da pasta 4` também revelar uma resistência mecânica superior a 300 kgf/cm^2. As retracções nas pastas foram menores do que a determinada na matéria-prima, A5, reflectindo-se nas absorções que foram superiores nas pastas.

A argila A112 cozida a 1100 ºC mostrou a maior resistência mecânica (415,58kgf/cm^2) do lote de todas as matérias-primas e do conjunto de todas as pastas.

As retracções verificadas nas pastas são, sensivelmente, da mesma ordem de grandeza da retracção verificada na matéria-prima, mas as absorções são maiores nas pastas, excepto na pasta nº 4`.

As pastas nº 5` e nº 9, revelaram uma resistência mecânica superior à verificada na argila A117, mostrando retracções igualmente altas. Por outro lado, as pastas 5`, 6` e 7 apresentaram absorções inferiores à da matéria-prima A117.

7. Ressaltam das investigações realizadas as potencialidades para a cerâmica de construção das matérias-primas A117, A112 e A5, esta última justificando futuros trabalhos de pesquisa e prospecção de maior pormenor, pois possui propriedades que podem permitir eventualmente a sua aplicação em agregados de argila expansiva. É, por isso, importante definir as reservas desta marga de idade Hetangiano-Sinemuriano, bem como estabelecer os contactos, se possível, com as margas A1A0 do Retiano-Hetangiano.

As pastas nº 9 e nº 7 apresentaram características razoáveis, pelo que novas formulações em que intervenham a argila A117 e o xisto A120, talvez permitisse optimizar as propriedades destas pastas.

Uma nova formulação da pasta nº 1, rectificando as participações da argila A117 e da areia A118, provavelmente, permitiria obter resultados bastante promissores.

Estamos em crer que uma moagem mais fina, utilizando um equipamento de maior precisão, proporcionaria obter resultados mais prometedores em todas as matérias-primas estudadas.

A realização de ensaios industriais, permitiriam por certo aferir das reais potencialidades quer das matérias-primas, quer das pastas elaboradas com elas.

Apesar da argila A112 do Oxfordiano-Kimeridgiano ter apresentado um valor de resistência mecânica em seco relativamente baixo, os valores obtidos após cozedura, permitem abrir hipóteses de aplicação desta argila, pelo que seria interessante realizarem-se trabalhos de prospecção, visto os afloramentos serem aparentemente pequenos.

Também merecedores de trabalhos de pesquisa, prospecção e caracterização, são as argilas associadas ao grés de Silves, devido à possibilidade da existência de reservas significativas, bem como os depósitos de argila existentes na Freguesia de Abela.

Devido à escassez de depósitos de argila no Alentejo, e ao esgotamento de algumas reservas que alimentavam indústrias cerâmicas, utilizando barro vermelho, quer fossem de olaria, quer fossem de cerâmica estrutural, seria interessante o desenvolvimento de um projecto, envolvendo várias instituições, no sentido de elaborar um plano de prospecção e caracterização de argilas, que viesse a culminar na elaboração de uma carta dos depósitos de argila do Alentejo.

Também, devido às extensas reservas de dolomias e areia comum existentes no Concelho de Santiago do Cacém, justificava-se um estudo pormenorizado de caracterização tecnológica destes materiais geológicos, com vista a diversas aplicações industriais, rentabilizando assim matérias-primas que no momento são aplicadas única e exclusivamente na construção civil.

Também os calhaus rolados de Quartzo que ocorrem em níveis do Plio-Quaternário, no Concelho de Santiago do Cacém, deverão ser alvo de estudo, atendendo à grande variedade de aplicações industriais deste mineral.

Bibliografia

A Terra, O Planeta Desconhecido (1990). Enciclopédia do Conhecimento. Ciência e Tecnologia. Resomnia Editores, 159p.

Abajo, M. F. (2000) – Manual sobre fabricación de baldosas, tejas e ladrillos. Beralmar SA, 316p.

Aitemin (2000) – Manual de Patologías de las Piezas Cerámicas ara la Construcción. Aitemin, 118p.

Almeida, D. F. (1964) – Ruínas de Miróbriga dos Célticos (Santiago do Cacém). Edição da Junta Distrital de Setúbal.

Almeida, M., *et al* (2003) – O Coque de Petróleo. Kéramica, nº 258, Março/Abril, pp. 78 – 90.

Almeida, M.; Sousa, A. V. S.; Dias, A. B. (2004) – Comércio Europeu de Emissões: Modo de Funcionamento e Enquadramento da Indústria Cerâmica. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 10 – 30.

Almeida, M.; Frade, P. (2004) – A Nova Lei do Ar. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 62 – 66.

Almeida, M.; Heitor, A. (2005) – Enquadramento Nacional do Comércio Europeu de Licenças de Emissões. Kéramica, nº 270, Janeiro/Fevereiro, pp. 70 – 75.

Amaral, A. S. (2005) – Dados de Referência para Benchmarking. Produção de Tijolo e Abobadilha em Portugal. Centro Tenológico da Cerâmica e do Vidro. 11p.

Arruda, A. M.; Viegas, C. (2002) – As cerâmicas de "engobe vermelho pompeiano" da Alcáçova de Santarém. Revista Portuguesa de Arqueologia, Vol. 5, nº 1, 2002. Instituto Português de Arqueologia, pp. 221-238.

Asociacion Tecnicos Cerâmicos (1990)– Tecnologia de la Fabricacion de Azulejos. Generalitat Valenciana, XII-130p.

Avgustinik, A.I. (1983) – Cerámica. Editorial Reverté, S. A., 726p.

Azevêdo, M. T. M. – Areias e Argilas da Península de Setúbal. Caracterização e Interesse Económico, pp. 78-85.

Baptista, A. J. B. P. (1969) – Contribuição para o conhecimento geológico e petrográfico das rochas carbonatadas da região de Santiago do Cacém. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa; Secção de Geologia e Mineralogia, 196p.

Baptista, A. J. P. (1971) – Alguns Aspectos Petrográficos das Rochas Carbonatadas do Malm Inferior da Região de Santiago do Cacém. Comunicação dos Serviços Geológicos de Portugal. Tomo LV, pp. 5-20

Barba, A. *et al.* (1997) – Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. Instituto de Tecnología Cerámica - AICE

Beaulieu, P. (1985) – Les Gisements de talc du Val Malenco (Italie du Nord). Chron. Rech. Min., nº 478, p. 5 – 20

Carvalho, A. M. G. – Prospecção e Estudo de Algumas Areias da Península de Setúbal. Estudos, Notas e Trabalhos do S. F. M. – V. XIX – Fascs. 1-2, pags. 5 – 57

Carvalho, A. M. G. (2005) – Geologia Sedimentar, Vol. II – Sedimentologia; Âncora Editora, 475p.

Carvalho, C.; Oliveira, A. F.; Grade, J. M. (2005) – Argilas da região da Cruz da Légua (I). Kéramica, nº 270, Janeiro/Fevereiro, pp. 54 – 58.

Carvalho, C.; Oliveira, A. F.; Grade, J. M. (2005) – Argilas da região da Cruz da Légua (II). Kéramica, nº 271, Março/Abril, pp. 77 – 85.

Carvalho, C.; Oliveira, A. F.; Grade, J. M. (2005) – Argilas da região da Cruz da Légua (III). Kéramica, nº 272, Maio/Junho, pp. 54 – 60.

Carvalho, C.; Grade, J. M.; Moura, A. C. (2006) – Classificação Tipológica de Argilas: Contribuição para o Conhecimento do Jazigo de Monsarros em Anadia. Kéramica, nº 277, Março/Abril, pp. 58 – 67.

Carvalho, D.; Goinhas, J.A.C.; Schermerhorn, L.J.G. (1971) – Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal. Livro-Guía da Excursão Nº4 do I Congrsso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, 475p.

CENCAL - Centro de Formação Profissional Para a Indústria Cerâmica (1996) – Introdução ao Processo Cerâmico, 41p.

CENCAL - Centro de Formação Profissional Para a Indústria Cerâmica (1996) – Procedimento de Controlo do Processo, 105p.

Centro de Geofísica da Universidade de Évora (2006) – Definição dos Perímetros de Protecção das Captações de Água Subterrâneas das Águas de Santo André, SA. Relatório técnico em elaboração.

Chambel, A. *et al* (em elaboração) – Methodology used for maping the hard rock aquiferous of Alentejo region (South Portugal).

Coelho, A. Vasconcelos Pinto (1965) – Utilização dos Sienitos Nefelínicos na Indústria Cerâmica. Estudos. Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, Vol. XVII – Fascs. 1-2, p. 339 – 352.

Comissão de Coordenação da Região Alentejo (2006) – Relatório do Projecto "Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo", 38p.

Coroado, J. P. F. (2000) – Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar". Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, 366p.

Costa, A. D. S.; Baptista, J. L. (1983) – Influência da Granulometria e porosidade nas Propriedades Térmicas e Mecânicas de Refractários isolantes de Diatomite. Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro. Vol. 2, Nº 3, Jul-Set, pp. 108-116.

Cruz Moreira, R. J. (1971) – Purificação por Flutuação em Espumas das Areias de Rio Maior. Ensaios laboratoriais e perspectivas da sua aplicação industrial. Boletim de Minas, Lisboa, 8 (2) Abr. – Jun.1971, p. 97 – 112.

Cruz Moreira, R. J. (1974) – Ensaios de Purificação por Separação Magnética das Areias de Rio Maior. Boletim de Minas, Lisboa, 11 (2) Abr. – Jun.1974, p. 65 – 73.

D`Anna, G. (2004) – As Melhores Técnicas Disponíveis para a Indústria de Cerâmica Estrutural. Kéramica, nº 269, Novembro/Dezembro, pp. 6 – 20.

Domingues, C. M. (2006) – Dicionário de Cerâmica. Caleidoscópio – Edição e Artes Gráficas, S.A., 216p.

Ďud`a, Rudolf *et al.* (1986) – A Grande Enciclopédia dos Minerais. Editorial Inquérito, 518p.

DRAOT Alentejo (2001) – Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Sado.

Emiliani, G. P.; Corbara, F. (1999) – Tecnología Ceramica, Le Materia Prime. Vol. I, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 198p.

Empresa Mineira da Serra do Cercal, SA. (1997) – Projecto Cercal. Relatório dos Trabalhos e Contas do 2º Semestre de 1997, 33p.

Facincani, E. (1993) – Tecnología Cerámica Los Ladrillos. Faenza Editrice Iberica S.L., 263p.

Faria, P. (2005) – Propriedades Composicionais e Geotécnicas de Solos Argilosos em Obras Rodoviárias. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, 284p.

Fernandes, L.A. (1981) – Saibreira da Sanchinha. Funcionamento e Problemas Inerentes à sua Exploração. DSL – Relatório Nº 10/81. Gabinete da Área de Sines, 9p.

Fernandes, M.R.C. (1982) – Nota Sobre a Geologia da Área de Sines, as Unidades Estratigráficas do Pós-Carbónico. Relatório DSL/7/82. Gabinete da Área de Sines, 30p.

Ferraz, E. J. M. de O. (2004) – Caulinos de Alvarães: propriedades e aplicações cerâmicas. Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências, 408p.

Ferret, J. *et al* (1989) – Mineralogy of Talc Deposits. Health Related Effects of Phyllosilicates. NATO ASI Séries, Séries G: Ecological Sciences. Edited by J. Bignon

Filho, P. M. F.; Ferrari, K. R. (2004) – Método dos Cinco Passos: Forma Racional de Atingir a Adequação Ambiental na Indústria Cerâmica. Kéramica, nº 269, Novembro/Dezembro, pp. 26 – 36.

Fonseca, A.T.S., *et al* (1984) – Hidratação de Dolomites Calcinadas. Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro, Vol. 3, Nº 1, Jan-Mar, 1984. Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro, pp. 33-38.

Fonseca, R. M. F. da (2002) – As Albufeiras como Estações de Trânsito na Sedimentação. Estudo Geológico sobre a Re-utilização de Sedimentos de Sistemas Portugueses e Brasileiros. Dissertação apresentada na Universidade de Évora, para a obtenção do grau de Doutor em Geologia, 648p.

Gabinete do Plano, C.M. Santiago do Cacém, Oficina de Arquitectura, Lda - Plano Director Municipal de Santiago do Cacém

Gillot, J. E. *et al* (1987) – Clay in Engineering Geology. Developments in Geotechnical Engineering Vol. 41, Elsevier, 468p.

Gippini, E. (1979) – Pastas Ceramicas. Instituto Eduardo Torroja de la Construccion e del Cemento, 259p.

Gomes, C. F.; Almeida, M. M. T. S. (1983) – Diferenciação de Haloisite em Misturas com Caulinite. I – Intercalação de Hidrazina e Difracção de Raios X. Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro. Vol. 2, Nº 1, Jan-Mar, pp. 31-34.

Gomes, C. F. (1988) - Argilas, o que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, 457p.

Gomes, C. S. F. (2000) – Condicionantes das Funções das Matérias-Primas Cerâmicas Tradicionais Impostas pela sua Geologia e Mineralogia. Encontro – Cerâmica, Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais? Instituto Geológico e Mineiro e APICER, pp. 13-19.

Gomes, C. S. F. (2002) - Argilas, aplicações na indústria. C. Gomes (Editor).O Liberal, Empresa de artes Gráficas, Lda, Aveiro, 337p.

Grade, J.; Moura, A. C. (1985) – Catálogo das Argilas Portuguesas Utilizadas na Indústria Cerâmica. Ministério da Indústria e Energia. Direcção Geral de Geologia e Minas, 174p.

Grade, J. (2000) – Da Jazida ao Parque das Matérias-Prmas: as Colunas Tipológicas como Instrumento de Gestão. Cerâmica, Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais? Instituto Geológico e Mineiro e APICER, pp. 43-50.

Grande Enciclopédia Portuguesa e Brasileira, Vol. XXVII.

Guerreiro, R. M. R. (2004) – Descrição e Sugestões Correctivas do Plano de Lavra e do Sistema de Produção da Cerâmica Nergal, Lda. Universidade de Évora, 58p.

Güven, N.; Pollastro, R. M. (1963) – Clay-water interface and its rheological implications. CMS Workshop lectures. The Clay Minerals Society, 244p.

Head, K. H. (1980) – Manual of Soil Laboratory Testing. Vol. I, Soil Classification and Compaction Tests. Pentech Press Limited

Instituto Nacional de Estatística - Censos 2001, XIV Recenseamento Geral da População. IV Recenseamento Geral da Habitação. Resultados Definitivos – Alentejo

Inverno, C. M. C. *et al* (1993) – Notícia Explicativa da Folha 42-C, Santiago do Cacém, 75p.

Instituto Geológico e Mineiro (2000) – Portugal – Indústria Extractiva. Edição Especial 2000, 99p.

Jeremias, F. T. (1997) – Influência dos Factores Geológicos nas Propriedades Geotécnicas das Rochas Silto-Argilosas. Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa, 473p.

Krause, E.(1977) – Manuels de technologie de céramique industrielle. Le Sechage en Ceramique Principes et Techniques. Editions Septima – Paris.

Lapa, A. J. R. – Estudo de Argilas por Difracção dos Raios X; Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, Vol. XVIII – Fascs. 3-4, 291-314.

Leite, M. R. M. (2000) – Valorização de Matérias-Primas Minerais e Resíduos da Actividade Extractiva, Através das Tecnologias do Processamento. Cerâmica, Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais? Instituto Geológico e Mineiro e APICER, pp. 67-81.

Lisboa, J. V. V. (2006) – Prospecção de Matérias Primas Cerâmicas: Cartografia Litoestrutural Temática da Área Rochel-Côja (Bacia Sedimentar de Lousã – Arganil). Kéramica, nº 276, pp. 61 – 72.

LNEC (1965) - Determinação da Densidade das Partículas – Solos Norma Portuguesa Definitiva, NP 83.

LNEC (1967) - Ensaio de Expansibilidade – Solos. Documentação Normativa; Especificação LNEC; Outubro de 1967.

Lobato, C. P. (1981) – Calcários de Tapeus – Soure. Elementos Técnicos para o Diagnóstico da Cozedura em Forno de Cal. Boletim de Minas, 18 (2) Abr./Jun., pp. 59-67.

Longo, L. (2005) – Extrusão Controlada. Kéramica, nº 271, Março/Abril, pp. 26 – 30.

Lourenço, C. (1999) – Guia de Acesso à Actividade Mineira. Instituto Geológico e Mineiro, Divisão de Minas e Pedreiras, 51p.

Lucas, D. B. (1991) – Matérias Primas Naturais para a Cerâmica e o Vidro. Geo Novas, Revista da Associação Portuguesa de Geólogos. Número Especial 2, pp.16-27

UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Lucas, J. A. C. (2003) – Anomalias em Revestimentos Cerâmicos Colados. Kéramica, nº 258, Março/Abril, pp. 14 – 44.

M.C.M. publicidade & meios, Lda – Litoral Alentejano. Roteiro Comercial 2004 – 2005.

Manuppella, G. – Contribuição para o Conhecimento das Rochas Dolomíticas da Região de Setúbal. Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro. Vol. XVIII, Fascs. 3-4, pp. 323-339.

Manuppella, G. (1970) – Rochas Dolomíticas de Santiago do Cacém. Matérias-Primas Minerais não Metálicas. Separata do Vol. XIX, Fascs. 3-4, de Estudos, Notas e Trabalhos, do Serviço de Fomento Mineiro, pp. 277-293.

Manuppella, G.; Moreira, J. C. B.; Romão, M. L. (1981) – Calcários Portugueses, sua Utilização Industrial. Boletim de Minas, 18 (4), Out./Dez., pp. 271-283.

Manuppella, G. (1983) – O Dogger de Santiago do Cacém. Comunicação dos Serviços Geológicos de Portugal, Tomo 69, Fasc. 1, pp. 47-61.

Manuppella, G. (1983) – Utilização Industrial dos Calcários do Dogger de Santiago do Cacém. Boletim de Minas, 20 (2), abr./Jun., pp. 77-84.

Manuppella, G.; Moreira, J.C.B. (1989) – Calcários e dolomitos da área de Melides – Santiago do Cacém. Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M., t.31, pp.79 – 94.

Marques, J. C. (2000) – Estudo de Mercado de Fundentes Feldspáticos. Cerâmica, Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais? Instituto Geológico e Mineiro e APICER, pp. 21-36.

Martinho, S. (2004) – Estrutura e Funcionamento do Comércio Europeu de Emissões. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 38 – 40.

Martins, R. S. V. (1996) – Aplicações Industriais de Natas Resultantes da Indústria Transformadora de Rochas Ornamentais Carbonatadas. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências. 81p.

Mendonça, V.D.T. (1982) – Areeiros Privativos Inseridos na Área de Sines, da Câmara Municipal de Santiago do Cacém e de José Elias de Jesus. Relatório DSL nº 8/82. Gabinete da Área de Sines, 17p.

Mendonça, V.D.T. (1984) – Prospecção de Saibro na Saibreira da Sancha, Nova Frente de Exploração. Relatório DSL/14/84. Gabinete da Área de Sines, 6p.

Moreira, J. C. B. (1971) – Elementos Económicos Sobre Areias Especiais de Portugal Metropolitano Relativos a 1969. Bol. de Minas, Lisboa, 8 (1), Jan.-Mar. 1971, p. 45-50.

Moreira, J. C. B. (1990) – Matérias Primas Não-Metálicas Para o Abastecimento da Indústria Cerâmica. Revista Cerâmicas, Ano II, nº 5, Caldas da Rainha, Janeiro 1990, p. I - XII.

Moreira, J. C. B. (1991) – Matérias Primas Não-Metálicas Para o Abastecimento da Indústria Cerâmica. GeoNovas - Revista da Associação Portuguesa de Geólogos. Número Especial 2, pp. 1-15.

Moreira, J. C. B.; Romão, M. L. (1982) – Matérias-Primas não Metálicas para o Abastecimento das Indústrias da Cerâmica e do Vidro. Bol. Minas, Lisboa, 19 (3) Jul.- Set. 1982, p. 133-148.

Mulryan, H. T., East Ásia and Austrália – Dynamic factors in world talc business. 9TH Industrial Minerals, International Congress.

Navarro, J. E. E., Albaro, J. L. A. (1983) – Tecnologia Cerâmica, Vol. I – Introducción a la Técnología Cerâmica. Matérias Primas Cerâmicas. Instituto de Química Tecnica – Universidad de Valencia, 156p.

Navarro, J. E. E., Albaro, J. L. A., Fuster, M. M. (1983) – Tecnologia Cerâmica, Vol. II – Pastas Cerámicas. Instituto de Química Tecnica – Universidad de Valencia, 321p.

Navarro, J. E. E., Albaro, J. L. A., Fuster, M. M. (1983) – Tecnologia Cerâmica, Vol. III – Tecnología de la Fabricación Cerámica. Preparación de pastas y procesos de formación de pieza. Instituto de Química Tecnica – Universidad de Valencia, 487p.

Oliveira, A. (2005) – A Indústria Portuguesa dos Materiais Cerâmicos Para Construção. Kéramica, nº 272, Maio/Junho, pp. 47 – 52.

Oliveira, A. C. (2004) – O Novo regime Jurídico do Sistema Nacional de Licenciamento Industrial. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 42 – 48.

Oliveira, A. P. N., *et al.* - Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. 'Universidade Federal de Santa Catarina

Oliveira, J. T., *et al.* (1984) – Notícia Explicativa da Folha 7. Carta Geológica de Portugal, escala 1/200000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 77p.

Pardal, S. (2002) - Avaliação dos Planos Territoriais Face às Dinâmicas de Desenvolvimento do Concelho de Santiago do Cacém; Relatório Intercalar; C. M. Stº do Cacém; GAPTEC – Gab. de Apoio da Universidade Técnica de Lisboa. Dezembro.

Pereira, V. B. (1991) – Recursos Nacionais em Areias: Panorâmica Actual e Perspectivas Futuras. Geonovas – Revista da Associação Portuguesa de Geólogos. Recursos minerais não metálicos em Portugal. Nº especial 2, p. 46 – 60.

Pimentel, N.; Azevedo, T. M. (1991) – A Investigação Fundamental na Prospecção de Matérias Primas Não-Metálicas: Os Depósitos Cenozóicos do Baixo Alentejo. Geonovas – Revista da Associação Portuguesa de Geólogos. Recursos Minerais não Metálicos em Portugal. Nº especial 2, p. 151 - 154

Pinho, A. B. (2003) – Caracterização Geotécnica de Maciços Rochosos de Baixa Resistência, o Flysch do Baixo Alentejo. Universidade de Évora, 272p.

Pita, F. A. G. (1990) – O Caulino de Olho Marinho (Serpins-Lousã). Estudos, Notas e Trabalhos, D. G. G. M.. Tomo 32, pp. 93-102.

Putin, A. (2005) – Nova Fábrica de Tijolos Rústicos de Demissão Europeia. Kéramica, nº 272, Maio/Junho, pp. 27 – 32.

Quaresma, J. C. (1999) – Terra Sigillata Africana, Hispânica, Foceense Tardia e Cerâmica Africana de Cozinha de Mirobriga (Santiago do Cacém). Conimbriga – Vol. XXXVIII, Universidade de Coimbra, Faculdade de Letras, Instituto de Arqueologia, pp. 138-201.

Ramos, J.M.F. *et al* (1982) – Talco de Trás-os-Montes: Suas Características. Boletim de Minas, nº 19, p. 125 – 132.

Ramos, J.M. F *et al* (1989) – Estudo químico-mineralógico e de beneficiação de talcos de Bragança – Vinhais (NE de Portugal). Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M., t. 31, pp. 29-77.

Regueiro, M., *et al.* (1993) – Spanish Diatomite. Geology and Economics. Industrial Minerals.

Ribeiro, C. G. *et al* (2005) – A Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila. Kéramica, nº 270, Janeiro/Fevereiro, pp. 6 – 12.

Ronchetti, R. (2005) – Cozedura Rápida e Semi-Rápida de Produtos Extrudidos. Kéramica, nº 272, Maio/Junho, pp. 6 – 12.

Saibrais – Uma Sociedade do Grupo Mineral Harwanne.

Santana, M. J. D. *et al* (2000) – Atlas do Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo; Comissão de Coordenação da Região Alentejo. 61p..

Santos, Pérsio S.(1989) – Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 1. Editora Edgar Blücher, Lta, 408.91p.

Saraiva, A.L.A. (1979) – Escarpa de Falha de Santo André com Incidência Especial nas Zonas de Exploração de Pedreiras – Contribuição para o Estudo Geológico. DSL – Relatório nº 8/79. Gabinete da Área de Sines, 13p.

Seixas, J. (2004) – Política de Alterações Climáticas: a Economia do Carbono. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 31 – 36.

Sequeira, J. (1986) – Manual Conservação de Energia. Tijolos, Telhas e Refractários. Ministério da Indústria e Energia. Direcção Geral de Energia. 186p.

Sequeira, J. L. (2004) – Perenidade e Inovação dos Tijolos Cerâmicos para Construção. Kéramica, nº 266, Maio/Junho, pp. 114 – 115.

Sheriff, M. J. (1995) – Pintura Artística de Cerâmica. Cód. PT-007/04. Cencal, Centro de Formação Profissional para a Indústria Cerâmica. 19p.

Silva, C. T.; Soares, J. (1981) – Pré-História da Área de Sines: trabalhos arqueológicos de 1972 a 1977. Gabinete da Área de Sines.

Silva, J.A.H. (1976) – Características Geológico-Geotécnicas das Formações Plio-Plistocénicas da Área de Sines. DUF – Lab. De Solos e Betões - Relatório Nº 8/76. Gabinete da Área de Sines 8p.

Silva, J.A.H. (1976) – Estudo Geológico – Geotécnico de Alguns Saibros da Área de Sines. DUF – Lab. De Solos e Betões - Relatório Nº 12/76. Gabinete da Área de Sines.

Silva, J.A.H.; Magalhães, J.G. (1977) – Geologia e Geotecnia. Avaliação de Recursos Naturais na Área de Sines. DUF – Lab. De Solos e Betões - Relatório Nº 3/77. Gabinete da Área de Sines, 23p.

Silva, J.A.H.; Fraga, R. (1977) – Inertes Dolmíticos para Betão – Cimento em Uso nas Obras do Gabinete da Área de Sines. DUF – Lab. De Solos e Betões - Relatório Nº 9/77. Gabinete da Área de Sines, 10p.

Silva, J.A.H. (1977) – Areias Siliciosas para Tratamento de Cinzas de Pirite. Relatório Nº 26/77. Direcção de Obras. Gabinete da Área de Sines, 11p.

Silva, J.A.H. (1977) – Dolomitos de Santiago do Cacém. Estudo Mineralógico de Amostras das Sondagens SC68, SC71 e SC35, do Morro da Fatiota. Relatório Nº 21/77. Gabinete da Área de Sines, 13p.

Silva, J.A.H. (1978) – Contribuição para o Conhecimento de Solos da Área de Sines. Estudo Mineralógico de Sedimentos Pliocénicos e de Solos do carbónico Marinho. DSL - Relatório Nº 14/78. Gabinete da Área de Sines, 25p.

Silva, J.A.H.; (1980) – Pedreiras de Dolomitos e Calcários da Área de Santiago do Cacém e Deixa-o-Resto – sua utilização para materiais de construção e respectiva valorização das rochas dolomíticas como matérias-primas. DSL - Relatório Nº 5/80. Gabinete da Área de Sines, 23p.

Silva, J.A.H.; Fraga, R. (1980) – Sedimentos Plio-Plistocénicos da Área de Sines, caracterização geológico-geotécnica e implicações práticas no domínio das gociências aplicadas. DSL - Relatório Nº 18/80. Gabinete da Área de Sines, 21p.

Silva, J.A.H.; (1980) – Pedreiras de Calcários e Dolomitos da Área de Sines – utilização para materiais de construção e hipóteses de valorização como matérias-primas. DSL - Relatório Nº 23/80. Gabinete da Área de Sines, 7p.

Silva, J.A.H.; Mendonça, V. D. T. (1981) – Cerâmicas de Miróbriga. Nota Prévia Sobre Composição Mineral e Condições de Cozedura. DSL – Relatório nº 18/81. Gabinete da Área de Sines, 10p.

Silva, J.A.H.; Fernandes, M.R.C.(1982) – Na Abridged Outline on the Surface Holocenic, Plio-Plistocenic and Miocenic Formations (Soils) of the Area of Sines. Relatório DSL - 3/82. Gabinete da Área de Sines.

Silva, J.A.H.; Silva, A.C.R.; Campos, M.A.M.M.. (1984) – Areias de Monte Velho para Fabrico de Betão – Porto de Sines. DSL – Relatório nº 19/84. Gabinete da Área de Sines, 10p.

Silva, J.A.R.M. *et al* (2000) – Manual de Alvenaria de Tijolo. APICER, Associação Portuguesa da Indústria Cerâmica, CTCV, Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Departamento de Engenharia Cvil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 208p.

Silva, J. L. A. (2004) – Cenários para as indústrias dos sectores tradicionaisem Portugal num horizonte de 2010 / 2015. Aplicação da metodologia da prospectiva estratégica à indústria cerâmica. Cencal, 464p.

Silveira, I. *et al* (2002) – Santiago do Cacém, Palmo a Palmo.Câmara Municipal de Santiago do Cacém. 40p.

Sobral, C.; Cesário, G. – O Centro da Nossa História. Santiago do Cacém, Alentejo. Câmara Municipal de Santiago do Cacém.

Sobral, C.; Cesário, G. – Séculos de História em Terra de Modernidade. Câmara Municipal de Santiago do Cacém.

Sousa, A. V. S. *et al* (1998) – Manual de Aplicações de Telhas Cerâmicas. Associação Portuguesa dos Industriais da Cerâmica e da Construção. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Instituto da Construção, 160p.

Sousa, A. V. S. (2000) – As Novas Tecnologias Cerâmicas e a Adequação das Matérias-Primas. Cerâmica, Indústria Sustentável em Matérias-Primas Nacionais? Instituto Geológico e Mineiro e APICER, pp. 37-41.

Sousa, A. V. S. *et al* (2003) – Manual de Aplicação de Revestimentos Cerâmicos. Associação Portuguesa da Indústria de Cerâmica, 248p.

Sousa, M.J. Lemos, *et al.* (1983) – The Carboniferous of Portugal. Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal, nº 29.

Sousa, M.M.L. (1983) – Análise Petrográfica de Rochas Sedimentares – Estágio Realizado na Universidade de Coimbra – 1ª Fase. DSL – Relatório nº 7/83. Gabinete da Área de Sines, 35p.

Spiegel, Murray R. (2000) – Shaum`s Easy Outlines, Estatística; McGraw-Hill, 138p.

Suguio, K. (1980) – Rochas Sedimentares, Propriedades, Génese, Importância Económica. Editora Edgard Blücher, Lta, 500p.

Talc de Luzenac (1982) – Ceramiques de Cordierite. Notice Technique CER/F 560/82

Teixeira, J. A.; Silva, J. A. H. (1978) – Pedreiras da Área de Sines. Programação da sua Exploração. DSL – Relatório nº 2378. Gabinete da Área de Sines, 31p.

Tourenq, C.; Lan, T. N. (1989) – Mise en évidence des argiles par l'essai au bleu de méthylène. Application aux sols, roches et granulats. Buil, Liaison Labo P. et Ch. – 159; Janv. – Févr., 1989 – Réf. 3376.

Towhata, I. ; Kuntiwattanakul, P. (1994) – Behavior of Clays Undergoing Elevated Temperature. Proceedings of the Thirteenth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, New Delhi, pp. 85-88.

Van Vlack, L. H. (1973) – Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Edgard Blücher, Lda.

Velho, J.; Gomes, C.; Romariz, C. (1998) - Minerais Industriais. Geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções e mercados. Gráfica de Coimbra, Lda, 591p.

Velho, José Lopes (2005) – Talco, das Origens às Aplicações. Tipografia Lousanense, Lda, 90p.

Vieira, C.M.F., *et al.* (2003) – Efeito da Incorporação de Resíduo de Serragem de Granito em Massa de Cerâmica Vermelha. Vértices, Ano 5, Nº 3, Set/Dez, 2003, pp. 143-157.

Vieira, C.M.F., *et al.* (2003) – Massas cerâmicas para Telhas: características e comportamento de queima. Cerâmica, Vol. 49, Nº 312, São Paulo, Oct/Dec, 2003, pp. 245-250.

Vieira, C.M.F., *et al.* (2004) – Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. Cerâmica 50, pag. 254-260. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Legislação Consultada

Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho – Cria um regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa (GEE), na União Europeia.

Decreto-Lei nº 46/94 - Estabelece o regime de licenciamento da utilização do domínio hídrico, sob jurisdição do Instituto da Água.

Decreto-Lei nº 239/97 - Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenamento, tratamento, valorização e eliminação, de forma a não constituir perigo ou causar prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente.

Decreto-Lei nº 236/98 - Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

Decreto-Lei nº 544/99 - Estabelece as regras relativas à construção, exploração e encerramento de aterros para resíduos.

Decreto-Lei nº 69/2000 - Estabelece o regime jurídico da avaliação do impacte ambiental (AIA).

Decreto-Lei nº 194/2000 - Institui a licença ambiental para a prevenção e controlo integrados da poluição.

Decreto-Lei nº 292/2000 - Aprova o regime legal sobre poluição sonora, também designado "Regulamento Geral do Ruído".

Decreto-Lei nº 164/2001 - Notificação ou relatório de segurança.

Decreto-Lei nº 242/2001 - Tem por objectivo a diminuição dos efeitos directos ou indirectos das emissões de compostos orgânicos voláteis para o ambiente.

Decreto-Lei nº 270/2001 - Estabelece o regime jurídico em matéria de exploração de massas minerais – pedreiras.

Decreto-Lei nº 8/2003 - Aprova o regulamento do licenciamento da actividade industrial.

Decreto-Lei nº 69/2003 - Estabelece as normas disciplinares do exercício da actividade industrial.

Decreto-Lei nº 70/2003 - Estabelece o regime de licenciamento da instalação das áreas de localização empresarial (ALE).

Decreto-Lei nº 197/2003 - Faz a revisão da classificação nacional de actividades económicas.

Decreto-Lei nº 80/2006 - Estabelece as regras a observar no projecto de todos os edifícios de habitação e de serviços, sem sistemas de climatização centralizados.

Portaria nº 53/71 - Regula a prevenção técnica dos riscos profissionais e a higiene nos estabelecimentos industriais.

Portaria n.º 702/80 – Estabelece a revisão do Regulamento Geral de Segurança e Higiene do Trabalho nos Estabelecimentos Industriais.

Portaria nº 961/98 - Estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia das operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos ou outros tipos de resíduos.

Portaria nº 164/2001- Diz respeito à localização de projectos candidatos ao Programa Operacional de Economia (POE).

Portaria nº 330/2001 - Fixa as normas técnicas para a estrutura da proposta de definição do âmbito do EIA (PDA) e normas técnicas para a estrutura do estudo do impacte ambiental (EIA).

Portaria nº 1047/2001 - Aprova o modelo para o pedido de licenciamento ou de autorização das actividades abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 194/2000.

Portaria nº 193/2002 - Estabelece o modelo do relatório de informação sobre acidentes graves.

Portaria nº 464/2003 - Identifica os estabelecimentos industriais.

Portaria nº 470/2003 - Estabelece as regras para o cálculo das taxas referidas no Artigo 25, do Decreto-Lei nº 69/2003.

Portaria nº 473/2003 - Define os termos da apresentação dos pedidos de instalação ou de alteração dos estabelecimentos industriais, remetido pelo Decreto-Lei nº 8/2003.

Portaria nº 474/2003 - Define os documentos que devem instruir os pedidos de autorização de localização de estabelecimentos industriais.

Sites da Internet Consultados

http://www.aecops.pt

http://www.anel-lda.com/indexport.htm

http://www.cele.pt/p_act_direct_europ.html

http://www.cencal.pt/pt/default.htm

http://www.ceramicaindustrial.org.br/

http://ceramics-macinery.sacmiusa.com/

http://www.ceramics.org/?target=http://www.ceramics.org

http://www.ctcv.pt/

http://domingos.home.sapo.pt/rochas_7.htm/

http://www.euroconstruct.org

http://www.fornoceramica.pt/ceramista.html

http://www.greatpottery.com/index.html

www.igc.usp.br/replicas/rochas/ciclo.htm

http://www.igm.ineti.pt/indices/pal-chave/argilas.htm

http://www.igm.ineti.pt/e_Geo/BDs/ceram/ceram.aspx

http://www.ine.pt

http://www.itic.pt

http://www.kason.com/sp/applications/materials.html

http://www.metalcertima.pt/

http://www.netresiduos.com/cont/file/VII_18.pdf

http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm

www.rieter.de/welcome_engl.htm

http://www.saberes.no.sapo.pt/tijolo1.htm

http://www.sacmiusa.com/

http://www.sacmiargentina.com/

http://www.scielo.br/pdf/ce/v50n315/a1250315.pdf

http://www.silaba.com.br/max/man/ceramica.htm

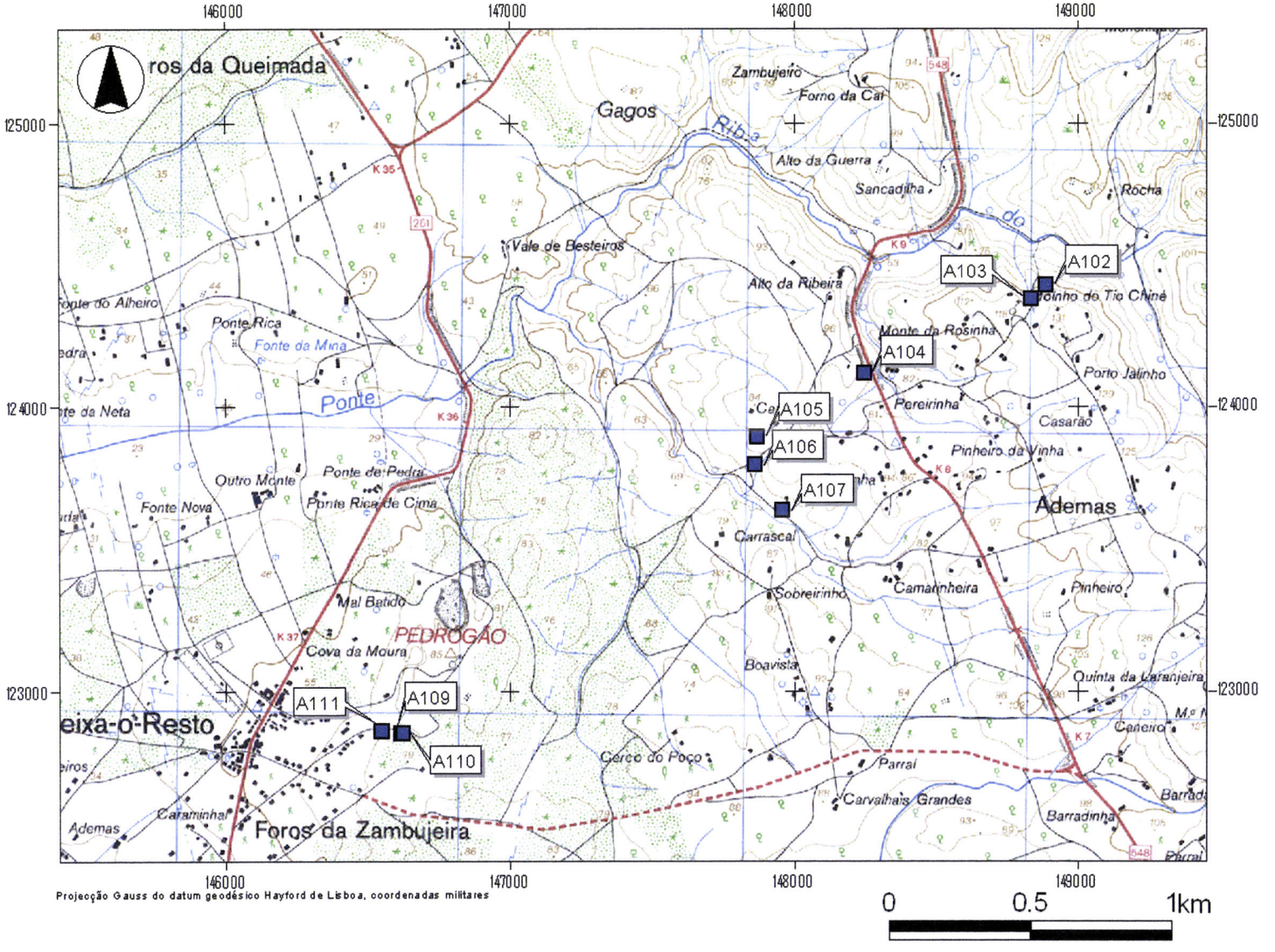
http://www.slm.pt/serviços/actvi/limpeza/body_limpeza.html

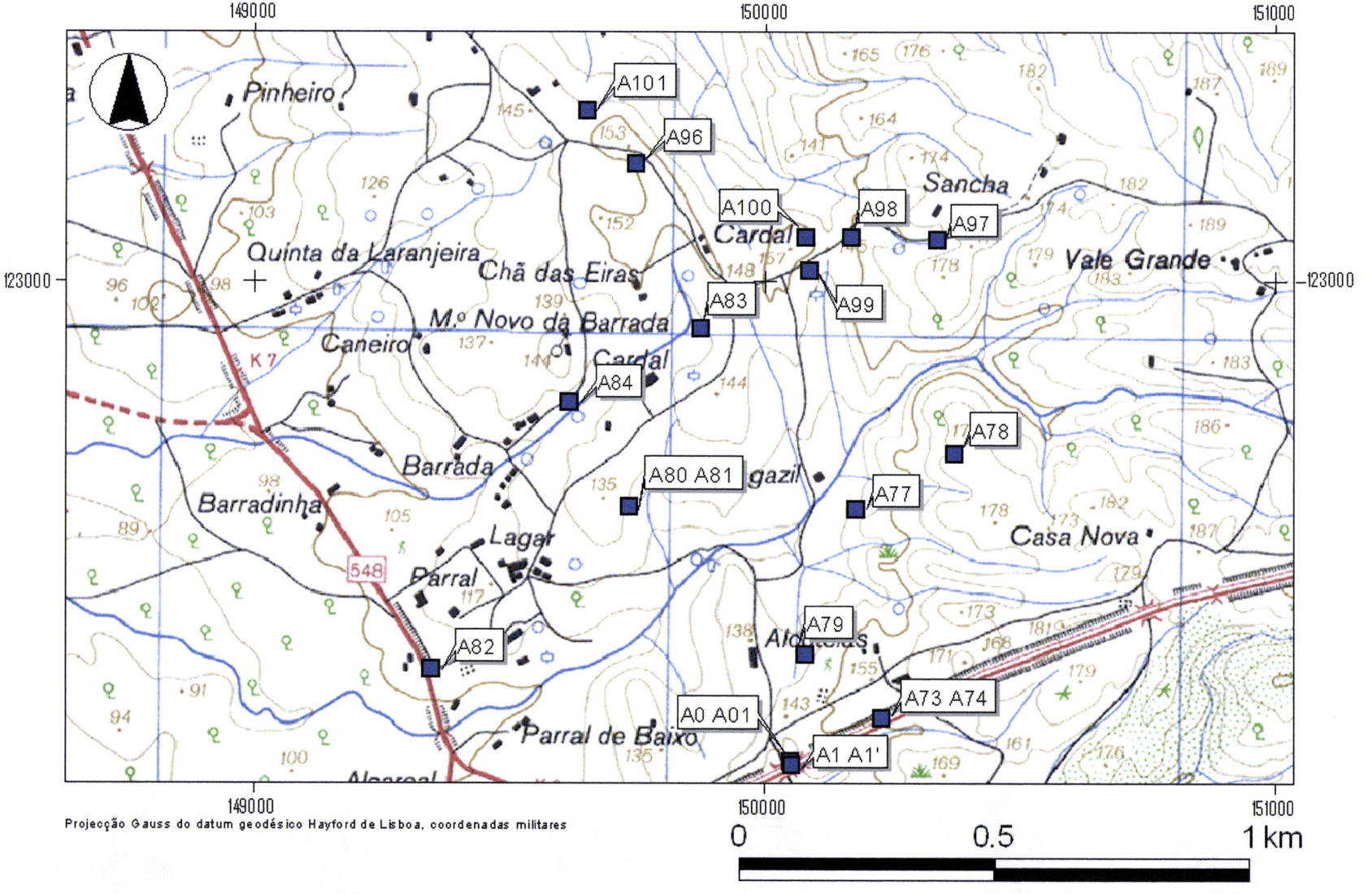
http://www.verdes.com.br/portugues/produtos.asp

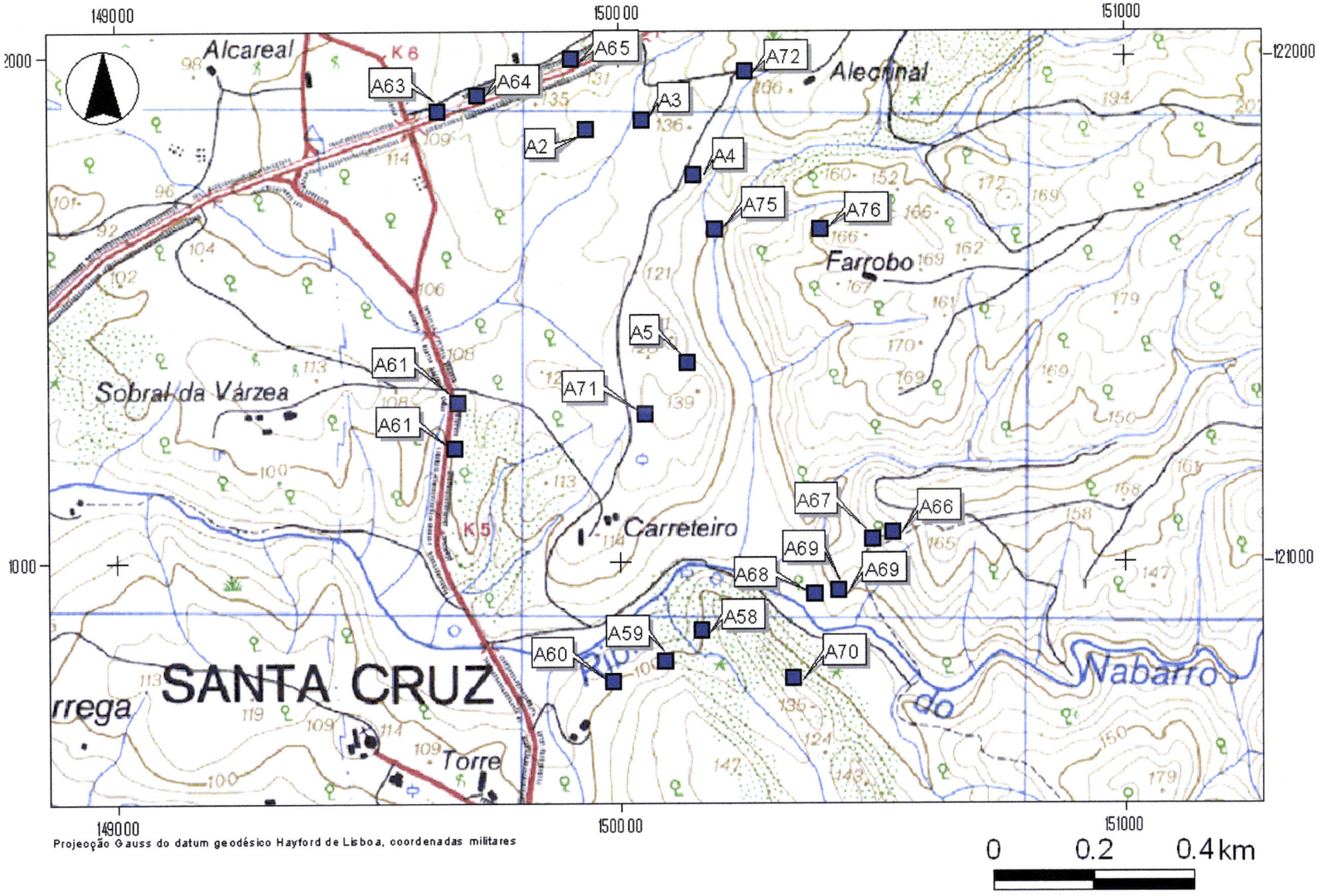
ANEXO I

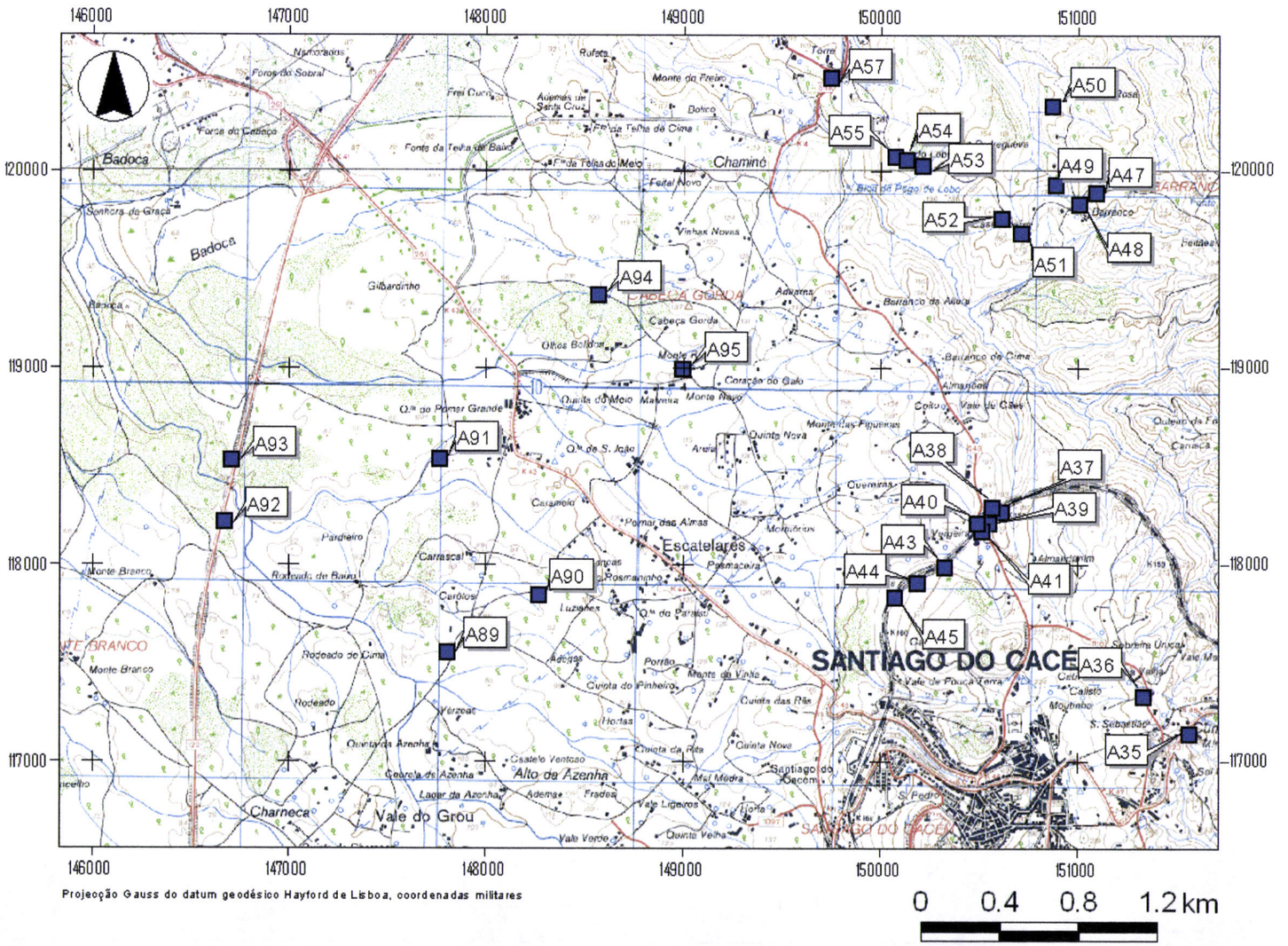
AMOSTRAGEM

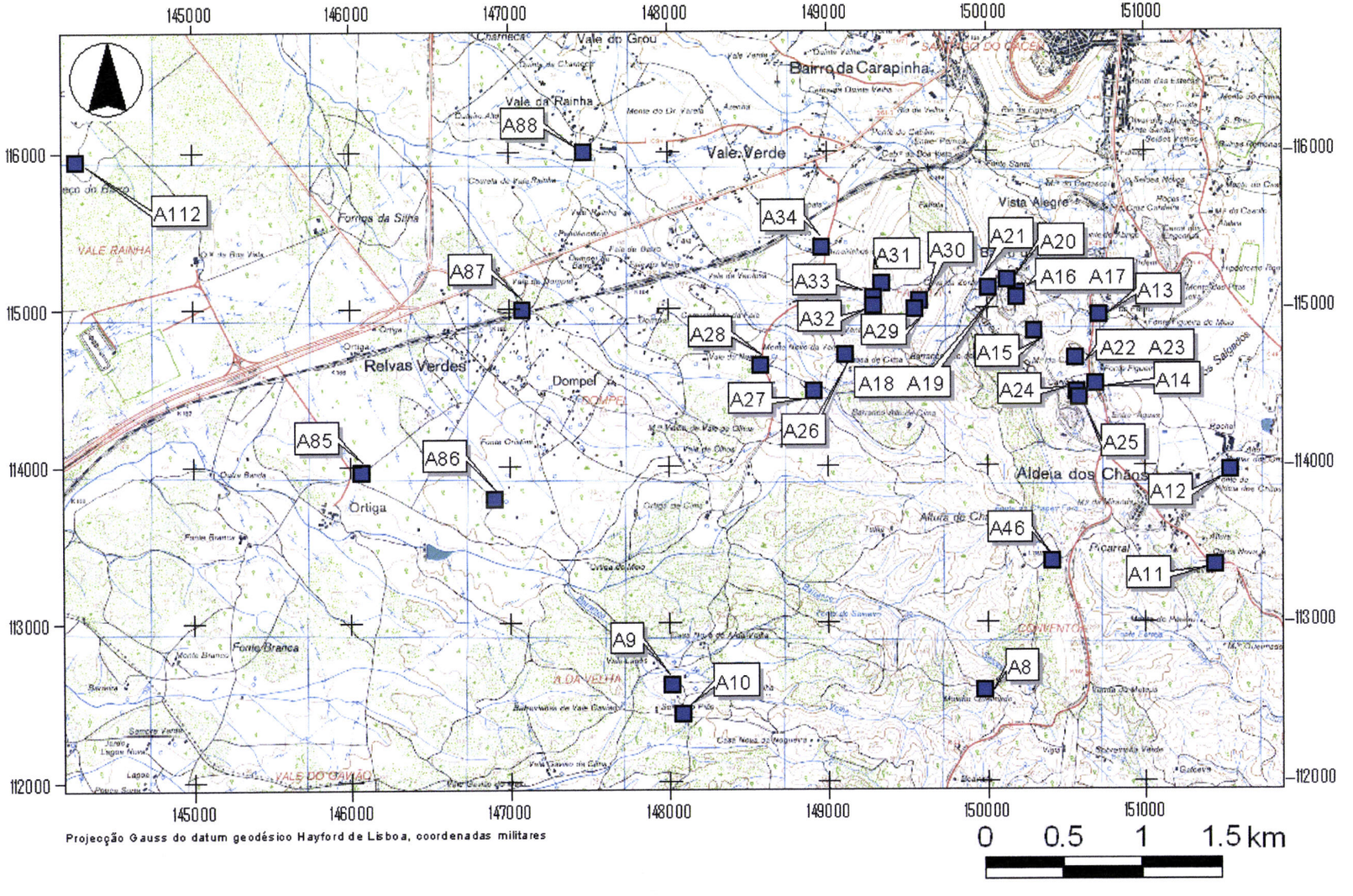
146000
147000
148000
149000
129000
128000
127000
126000
A114
A113
Vale Figueira
Foros da Cascalheira
Cascalheira Grande
MONTUM
COS
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares
0
0.5
1km


146000
147000
148000
149000
125000
124000
123000
ros da Queimada
Gagos
Zambujeiro
Forno da Cal
Alto da Guerra
Sancadilha
Rocha
Vale de Besteiros
Alto da Ribeira
Monte da Rosinha
Porto Jalinho
Pereirinha
Casarão
Pinheiro da Vinha
Ademas
Carrascal
Sobreirinho
Camarinheira
Pinheiro
Quinta da Laranjeira
Caneiro
Boavista
Cerco do Poço
Parrai
Carvalhais Grandes
Barradinha
Ponte Rica
Fonte da Mina
Ponte
Outro Monte
Ponte de Pedra
Ponte Rica de Cima
Fonte Nova
Mal Batido
PEDROGÃO
Cova da Moura
eixa-o-Resto
Caraminhal
Foros da Zambujeira
A102
A103
A104
A105
A106
A107
A109
A110
A111
0
0.5
1km
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares

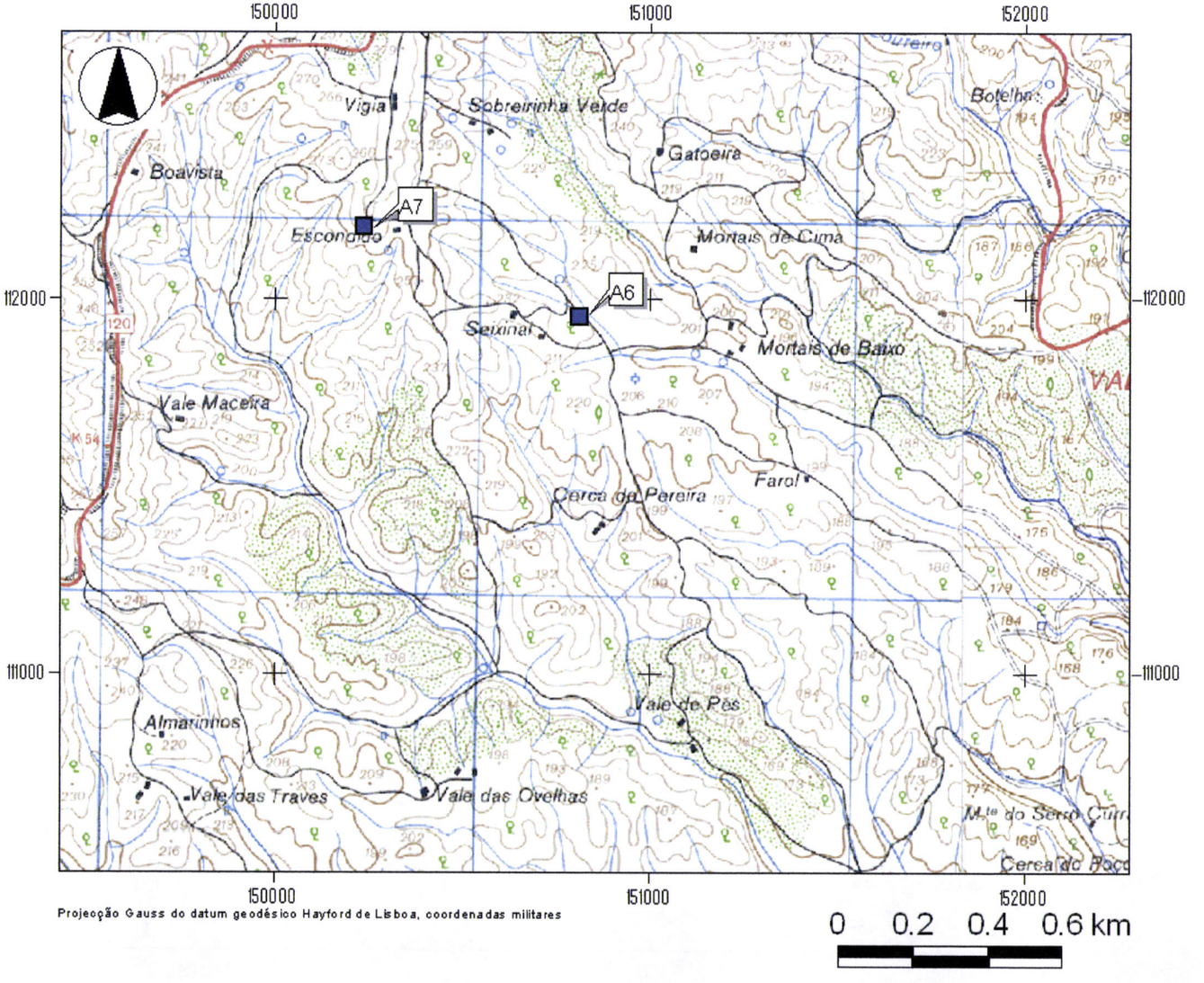

149000
150000
151000
123000
Pinheiro
Quinta da Laranjeira
Chã das Eiras
M.º Novo da Barrada
Caneiro
Cardal
Barrada
Barradinha
Lagar
Parral
Parral de Baixo
Sancha
Vale Grande
Casa Nova
K 7
548
A101
A96
A100
A98
A97
A83
A99
A84
A78
A80 A81
A77
A82
A79
A73 A74
A0 A01
A1 A1'
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares
0
0.5
1 km

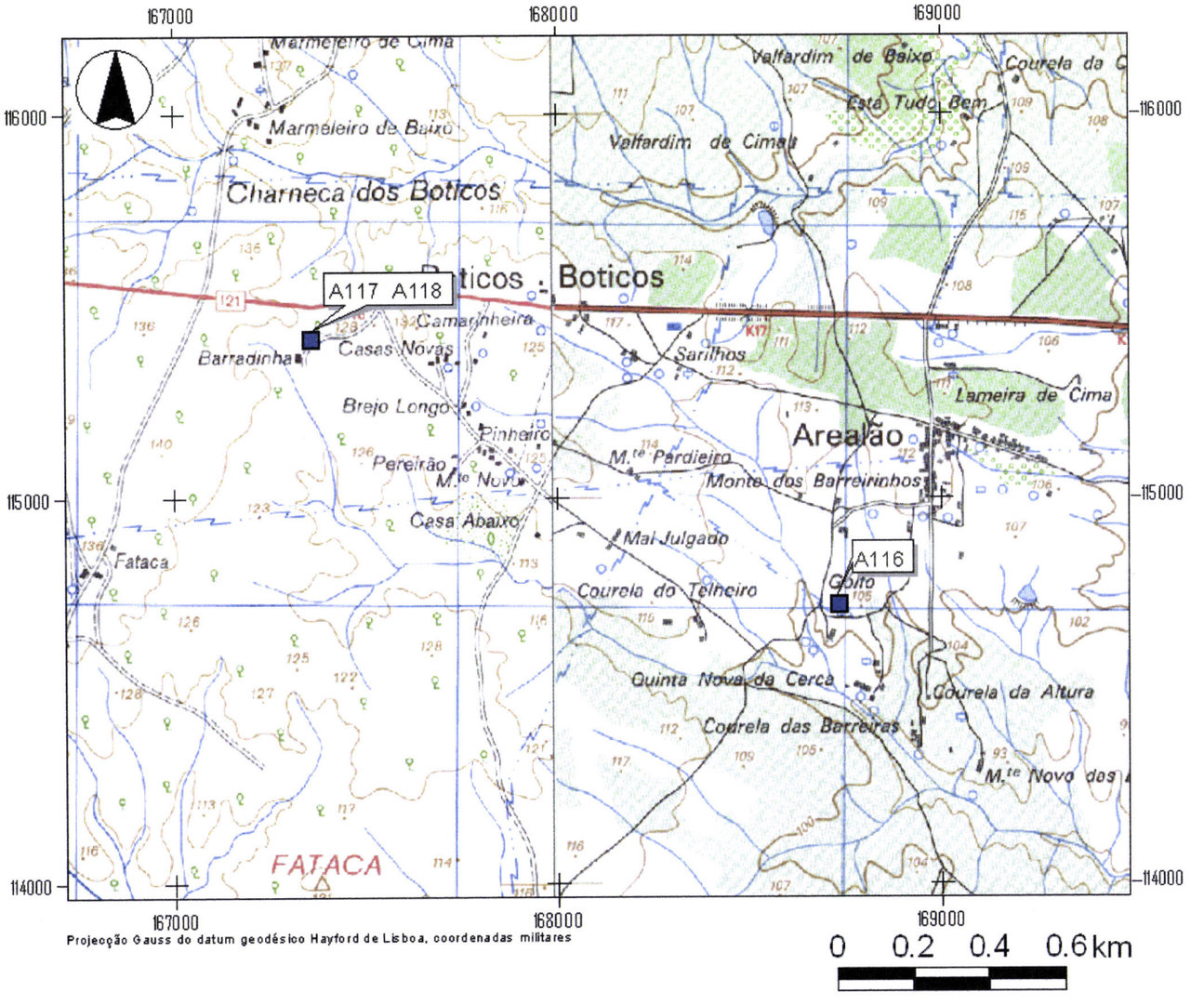

149000
150000
151000
122000
121000
A65
A72
A63
A64
A3
A2
A4
A75
A76
A5
A61
A71
A61
A67
A66
A69
A69
A68
A58
A59
A60
A70
Alcareal
Alecrinal
Farrobo
Sobral da Várzea
Carreteiro
SANTA CRUZ
Torre
Nabarro
K6
K5
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares
0
0.2
0.4 km


146000
147000
148000
149000
150000
151000
120000
119000
118000
117000
A57
A50
A55
A54
A53
A49
A47
A52
A48
A51
A94
A95
A93
A91
A92
A38
A37
A40
A39
A43
A44
A41
A90
A89
A45
A36
A35
Badoca
Chaminé
Escatelares
SANTIAGO DO CACÉM
Alto da Azenha
Charneca
Vale do Grou
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares
0
0.4
0.8
1.2 km



Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares


150000
151000
152000
112000
111000
Vigia
Sobreirinha Velde
Botelha
Gatoeira
Boavista
A7
Escondido
Montais de Cima
A6
Seixinal
Montais de Baixo
Vale Macela
Farol
Cerca do Pereira
Vale de Pês
Almarinhos
Vale das Traves
Vale das Ovelhas
Cerca do Poço
120
0 0.2 0.4 0.6 km
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares


167000
168000
169000
116000
115000
114000
Marmeleiro de Cima
Marmeleiro de Baixo
Charneca dos Boticos
Valfardim de Baixo
Está Tudo Bem
Valfardim de Cima
Courela da C
A117 A118
Boticos
Camarinheira
Barradinha
Casas Novas
Sarilhos
Lameira de Cima
Brejo Longo
Pinheiro
Arealão
Pereirão
M.te Novo
M.te Perdieiro
Monte dos Barreirinhos
Casa Abaixo
Mal Julgado
A116
Fataca
Courela do Telheiro
Outeiro
Quinta Nova da Cerca
Courela da Altura
Courela das Barreiras
M.te Novo dos
FATACA
121
K17
Projecção Gauss do datum geodésico Hayford de Lisboa, coordenadas militares
0 0.2 0.4 0.6 km

Anexo II

Ensaios Físicos

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Grauvaque /Siltito	A6	2,64	8	24				
	A48 (siltito)	2,57	11	29				
	A72 (siltito)	2,67	5	29				
	A73	2,72	9	31				
	A76	2,60	8	26				
	A78	2,67	11	31				
	A97	2,65	1	29				
Xisto	A8	2,69	16	47				
	A11	2,67	14	40				
	A35	2,75	11	38				
	A47	2,67	12	37				
	A66	2,75	9	33				
	A74	2,71	13	35				
	A119	2,78	14	40	36	27	19	17 / 8
	A120	2,78	10	43	33	27	21	12 / 6
	A121	2,77	10	47	39	36	25	14 / 11

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Arenitos de Silves	A7	2,66	1	27				NP
	A27	2,64	10	29	27	23	14	13 / 9
	A49	2,59	11	31	37	32	15	22 / 17
	A96	2,59	15	28	30	26	11	19 / 15
Arenitos (Het.-Ret.)	A24	2,50	7	37	20	19	15	5 / 4
	A69	2,76	9	23				
	A77	2,57	3	19				
	A101	2,69	5	19				
Margas	A0	2,66	10	44	43	37	26	15 / 11
	A01	2,64	11	31	28	24	16	12 / 8
	A1	2,70	10	33	31	27	17	14 / 10
	A1`	2,61	10	34	27	25	18	9 / 7
	A1A0	2,55	9	40	36	34	22	14 / 12
	A2	2,54	27	42	49	42	22	27 / 20
	A3	2,66	16	37	32	30	19	13 / 11
	A4	2,66	8	36	31	29	20	11 / 9
	A5	2,55	20	49	55	43	21	34 / 22
	A19	2,66	16	47	39	38	25	14 / 13

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Margas	A23	2,52	13	24	29	26	13	16 / 13
	A25	2,50	9	24	35	32	22	13 / 10
	A38	2,68	16	36	30	29	14	16 / 15
	A39	2,76	8	28				
	A44	2,62	15	22	37	34	19	18 / 15
	A50	2,49	8	24	24	20	16	8 / 4
	A51	2,52	16	40	39	35	16	23 / 19
	A56	2,57	26	59	60	58	24	36 / 34
	A60	2,69	20	48	47	41	16	31 / 25
	A79	2,75	8	31	28	25	19	9 / 6
	A84	2,82	16	37	37	34	17	20 / 17
	A106	2,77	5	27	27	24	15	12 / 9
Argilas	A15	2,64	16	37	30	30	15	15 / 15
	A32	2,59	13	37	37	37	17	20 / 20
	A61	2,68	8	32	29	29	18	11 / 11
	A70	2,62	9	30	27	23	13	14 / 10
	A80	2,64	14	33	37	33	12	25 / 21
	A95	2,66	11	40	52	39	21	31 / 18

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Argilas	A100	2,65	16	49		33	25	8 /
	A111	2,69	23	44				
	A112	2,69	9	32	35	32	13	22 / 19
	A114	2,64	4	42	40	38	22	18 / 16
	A115	2,63	27	40	57	53	20	33 / 37
	A116	2,67	17	38	35	30	17	13 / 18
	A117	2,73	15	39	46	42	13	33 / 29
Basalto	A14	2,67	15	45				
	A17	2,64	18	41				
	A18	2,55	22	49				
	A42	2,75	22	37				
	A53	2,36	38	60				
	A59	2,72	19	36				
	A64	2,65	23	52				
	A103	2,69	19	40				
Dolerito	A71	2,87	11	23				
	A83	2,83	9	23				

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Dolomia	A12	2,76	9	20				
	A16	2,73	7	18	41	36	31	10 / 5
	A20	2,67	10	27				
	A21	2,76	8	18				
	A22	2,59	8	27				
	A33	2,70	17	47				
	A37	2,77	10	26				
	A40	2,80	8	28				
	A41	2,80	10	19				
	A43	2,75	7	47				
	A52	2,73	7	18				
	A54	2,69	8	19				
	A55	2,64	11	30				
	A58	2,71	7	18				
	A65	2,83	8	21				
	A81	2,78	9	22				
	A99	2,72	8	27				
	A102	2,80	8	20				
	A104	2,80	11	20				
	A105	2,83	8	18				

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Calcário	A13	2,78	11	35				
	A21`	2,68	7	26				
	A29	2,74	10	29				
	A30	2,70	7	21				
	A31	2,64	13	41				
	A45	2,77	7	23				
	A63	2,81	10	25				
	A68	2,81	5	21				
	A75	2,73	8	21				
	A89	2,62	3	21				
	A93	2,67	6	24				
	A98	2,74	0	22				
	A109	2,70	4	17				
	A110	2,69	1	20				
Areias (Plio-Plist.)	A10	2,68	7	24	28	21	13	15 / 8
	A26	2,53	7	45	31	26	13	18 / 13
	A28	2,64	3	21	21	18	15	6 / 3
	A34	2,60	7	20	29	25	14	15 / 11
	A36	2,67	10	31	28	24	13	15 / 11
	A46	2,69	8	24	28	23	15	13 / 8

Litologías	Amostras	Densidades	Ensaio de Expansibilidade		Limites de Consistência			
			Expansibilidade (%)	Teor de Húm. (%)	Cone L.L.	Atterberg L.L.	I.P.	I.P. Cone/Atterberg
Areias (Plio-Plist.)	A57	2,53	5	20				NP
	A62	2,57	7	18				NP
	A67	2,76	7	33	34	28	12	22 / 16
	A82	2,58	2	24	26	21	15	11 / 6
	A90	2,63	11	32	45	35	15	30 / 20
	A91	2,60	0	17				NP
	A92	2,63	17	23	22	20	15	7 / 5
	A107	2,61	12	30	28	24	13	15 / 11
	A113	2,59	0	28				NP
	A118	2,74	$0_{(R)}$	22				NP
Areias (Plistocénico)	A9	2,44	9	27	25	20	13	12 / 7
	A85	2,59	3	17				NP
	A86	2,53	3	19				
	A87	2,58	3	25	21	18	14	7 / 4
	A88	2,57	11	27	28	22	11	17 / 11
	A94	2,63	15	16				NP
	A108	2,62	$0\%_{(R)}$	27%				NP

Anexo III

Ensaios Químicos

Litologias	Amostras	Matéria Orgânica	CTC (meq/100g)	Azul Metileno (g/100g)
Grauvaque /Siltito	A6	-2,56%	-	
	A48 (siltito)	-2,77%	7,1	
	A72 (siltito)	-1,20%	7,0	
	A73	-0,80%	7,4	
	A76	-0,40%	7,7	
	A78	-1,29%	-	
	A97	-1,30%	-	
Xstos	A8	-0,20%	5,1	
	A11	-4,40%	-	
	A35	-1,40%	8,3	
	A47	-0,99%	9,0	
	A66	0,20%	-	
	A74	0,00%	7,2	
	A119	-16,00%	3,8	0,3
	A120	20,95%	4,8	0,8
	A121	30,00%	2,9	0,3
Arenitos de Silves	A7	0,30%	4,9	
	A27	-3,36%	5,6	
	A49	-3,50%	3,4	0,2
	A96	-2,60%	-	
Arenitos (Het.-Ret.)	A24	-5,05%	4,9; 3,3	
	A69	-3,39%	-	
	A77	-5,08%	5,0	
	A101	-3,39%	3,6	
Margas	A0	4,10%	2,9	0,5
	A01		9,8	
	A1	18,60%	3,0	0,7
	A1`	0,1%	4,3	
	A1A0	4,85%	11,7	0,4
	A2	3,76%	13,2	
	A3	2,24%	8,9; 9,9	
	A4	-0,79%	8,4	
	A5	0,69%	12,2	2,7; 1,4
	A19	0,00%	17,3	
	A23	-2,28%	10,0	

Litologias	Amostras	Matéria Orgânica	CTC (meq/100g)	Azul Metileno (g/100g)
Margas	A25	-0,79%	9,9	
	A38	0,49%	9,9	
	A39	-1,11%	3,8	
	A44	0,40%	5,4	
	A50	-3,00%	3,0	
	A51	-0,40%	8,7	
	A56	1,20%	11,7	3,0
	A60	-0,10%	8,9	
	A79	-1,40%	7,7	
	A84	-0,20%	9,4	
	A106	-0,40%	3,6	
Argilas	A15	0,50%	9,1	
	A32	-0,39%	8,6	
	A61	0,40%	8,8	
	A70	-2,20%	3,9	
	A80	-0,70%	6,4	
	A95	-0,80%	5,1	
	A100	0,00%	11,3; 12,10	
	A111	3,88%	11,3	
	A112	-4,00%	5,2; 5,5	1,5
	A114	-0,60%	7,2	
	A115	-0,17%	12,4	
	A116	-3,37%	13,6	
	A117	4,05%	7,1	1,6
Basaltos	A14	6,46%	24,8	
	A17	33,20%	34,1	
	A18	2,28%	32,5	
	A42	4,02%	27,5	
	A53	3,57%	-	
	A59	3,88%	-	
	A64	8,76%	-	
	A103	14,17%	32,3	
Doleritos	A71	6,60%	-	
	A83	-9,49%	-	

Litologias	Amostras	Matéria Orgânica	CTC (meq/100g)	Azul Metileno (g/100g)
Dolomias	A12	-0,80%	-	
	A16	-2,19%	1,9	0,08
	A20	-0,98%	-	
	A21	-0,98%	-	0,1
	A22	-0,94%	-	
	A33	3,27%	246	
	A37	-1,70%	-	
	A40	-1,19%	-	
	A41	-2,38%	-	
	A43	-0,70%	-	
	A52	-1,69%	-	
	A54	-1,38%	-	
	A55	-1,49%	-	
	A58	-0,80%	-	
	A65	-0,30%	-	
	A81	-1,60%	-	
	A99	-0,30%	5,5	
	A102	-1,29%	-	
	A104	0,30%	-	
	A105	0,20%	-	
Calcários	A13	-0,79%	-	
	A21`	-3,08%	-	
	A29	-0,79%	-	
	A30	-0,80%	-	
	A31	-0,30%	-	
	A45	-1,00%	-	
	A63	-1,49%	-	
	A68	-1,99%	-	
	A75	-1,80%	-	
	A89	1,09%	-	
	A93	-2,00%	-	
	A98	-1,40%	2,8	
	A109	0,50%	-	
	A110	-3,59%	-	

Litologias	Amostras	Matéria Orgânica	CTC (meq/100g)	Azul Metileno (g/100g)
Areias (Plio-Plist.)	A10	-1,98%	4,9	0,3
	A26	-2,58%	5,8	
	A28	-1,18%	7,6	
	A34	-1,09%	7,4	
	A36	-7,13%	6,5	
	A46	-3,13%	6,4	
	A57	-1,30%	4,2	
	A62	-1,19%	-	
	A67	-1,87%	6,0	
	A82	-2,10%	2,3	
	A90	-0,20%	-	
	A91	-1,79%	-	
	A92	-1,60%	-	
	A107	0,60%	9,5	
	A113	-8,90%	4,3	
	A118	-1,58%	8,0	0,1
Areias (Plistocénico)	A9	1,94%	6,5	
	A85	-1,39%	7,7; 6,1	
	A86	1,30%	9,7	
	A87	-0,20%	8,8	
	A88	-2,00%	7,2	
	A94	-1,99%	2,7	
	A108	-1,29%	3,1	

Anexo IV

Composição Mineralógica

Altura do pico - x - < 1cm; x – (1cm – 3cm); X - > 3cm

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Grauvaque /Siltito	A6		x	X	X	30%	40%		23%	3%	4%
	A48		X	X	X	39%	29%		21%	7%	4%
	A72		x	x	X	54%	31%		6%	5%	4%
	A73		x	x	X	41%	33%		19%	3%	3%
	A76		x	x	x	44%	23%		20%	8%	5%
	A78		x	x	x	38%	35%		20%	3%	4%
	A97		x	x	X	49%	27%		16%	5%	3%
Xistos	A8		x	X	X	48%	23%	9%	10%	5%	5%
	A11		x	X	X	36%	23%	16%	11%	7%	7%
	A35		x	X	X	41%	30%	9%	9%	5%	6%
	A47		x	X	X	37%	30%	6%	15%	7%	7%
	A66			x	X	41%	54%		4%	2%	
	A74		x	X	X	49%	32%		9%	5%	5%
	A119		10%	45%		55%	35%	4%	6%		
	A120		5%	35%	5%	45%	45%	3%	7%		
	A121			50%	5%	55%	35%	4%	6%		
Arenitos de Silves	A7			x		42%	43%	4%	5%	4%	2%
	A27			x	x	33%	45%	10%	4%	6%	2%
	A49		x	39%	9%	48%	30%	5%	6%	5%	6%
	A96			x	x	49%	33%	10%	4%	2%	2%
Arenitos (Het.-Ret.)	A69			x	x	6%	11%	2%		39%	41%
	A77			x	x	17%	22%	4%		11%	45%
	$A24_{(15)}$		0,16%	7,2%	0,64%	8%	38%	2%		49%	2%
	A101			x	x	14%	27%	4%		5%	50%

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Margas	A0			x		75%	5%	11%		4%	4%
	A01					48%	34%	8%		3%	7%
	$A1_{(14)}$			63%		63%	7%	4%		4%	22%
	A1`			x	x	75%	7%	10%		4%	4%
	A1A0			x		68%	9%			5%	17%
	A2	x		x		62%	14%	9%	6%	6%	2%
	A3			x	x	52%	13%		6%	3%	26%
	A4			x		54%	7%	10%		5%	24%
	A5	17%	28%	15%	7%	67%	15%	7%		4%	7%
	A19	20%		23%	33%	76%	4%	5%		15%	
	A23	x		x	x	38%	23%	17%		11%	11%
	A25	x			x	16%	4%			77%	3%
	A38	8%		37%	4%	49%	22%	9%	5%	4%	11%
	A 39			x		35%	5%				60%
	A44			x		11%	11%	2%		73%	3%
	A50			x	X	27%	26%			27%	20%
	A51		x	x	x	44%	15%	6%	6%	6%	23%
	A56	22%		7%	6%	35%	11%	3%		47%	4%
	A60		x	x	x	49%	28%	8%		15%	
	A79			x		58%	5%	10%		7%	20%
	A84	x				31%	5%	5%		2%	57%
	A106			x		22%	3%			3%	72%

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Argilas	A15	x		x	x	51%	21%	5%	9%	6%	8%
	A32	x		x	X	51%	19%	16%		9%	5%
	A61		x	x	x	45%	32%	6%	8%	5%	4%
	A70			x	X	28%	43%	5%	2%	12%	10%
	A80	x		x	x	19%	6%	1%		7%	67%
	A95			x	x	49%	39%	5%	4%	3%	
	A100			x		73%	6%	8%		5%	8%
	A111	x			x	36%				63%	1%
	A112		2%	24%	9%	35%	41%	6%	7%	4%	7%
	A114	x		x	x	45%	38%		11%	3%	3%
	A115	x		X	X	58%	24%	5%	6%	3%	4%
	A116	x		X	X	40%	23%	3%	22%	8%	4%
	A117	5%	x	26%	27%	58%	28%	3%	5%	4%	2%
Basaltos	A14	X				35%	1%		54%	5%	5%
	A17	X				9%	2%		76%	7%	6%
	A18	X				32%	2%	34%	13%	13%	6%
	A42	X				22%	4%	36%	21%	11%	7%
	A53	x		x		67%	4%	3%	11%	9%	5%
	A59	x			x	25%	1%	40%	19%	8%	7%
	A64	X		x		59%	3%	21%	6%	9%	2%
	A103	X				35%	3%		38%	16%	8%
Doleritos	A71		x			5%	2%	45%	24%	11%	13%
	A83		x			5%	1%	34%	39%	13%	8%

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Dolomias	A12(6)						2%				98%
	A16(7)						3%			8%	89%
	A20(8)			x	x	24%	5%			5%	66%
	A21						2%			6%	93%
	A22						4%			12%	84%
	A33(9)	36%			9%	45%	2%	27%	19%	3%	4%
	A37			x	x	25%	4%	3%		3%	65%
	A40			x		29%	3%				69%
	A41										100%
	A43									6%	94%
	A52						3%			1%	96%
	A54						4%	1%		3%	92%
	A55					9%	4%			6%	80%
	A58						1%				99%
	A65					9%	2%	1%		2%	87%
	A81				x	16%	5%			6%	74%
	A99(10)			x	x	33%	2%	2%			62%
	A102					3%	1%	1%			95%
	A104						1%			1%	98%
	A105						1%			3%	96%
Calcários	A13	x		x		12%	4%	2%		11%	71%
	A21`				x	13%	10%	8%		38%	31%
	A29				x	7%	6%	1%		18%	67%
	A30(1)						1%			62%	37%
	A31(2)	x		x	X	38%	18%	6%		36%	2%
	A45					1%				33%	66%

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Calcários	A63			x		12%	2%			16%	69%
	A68			x	x	3%	7%			46%	44%
	A75			x	x	7%	13%			32%	47%
	$A89_{(3)}$						1%			95%	3%
	A93									97%	3%
	$A98_{(4)}$			x		9%	6%			37%	48%
	$A109_{(5)}$						2%			95%	3%
	A110						1%		1%	94%	4%
Areias (Plio-Plist.)	A10		x	17%	37%	54%	36%	4%	3%	2%	1%
	$A26_{(12)}$		3%	32%	4%	39%	28%	10%		18%	5%
	A28			x	x	53%	30%	11%		3%	3%
	A34			x	x	49%	37%	8%		4%	2%
	A36		x	x	x	43%	39%	13%		5%	
	$A46_{(13)}$		1%	29%	5%	35%	36%	10%	8%	6%	5%
	A57				x	28%	60%	9%		1%	2%
	A62			x	x	30%	57%	5%	4%	2%	2%
	A67			x	X	53%	29%	5%		11%	2%
	A82				X	54%	42%	3%		1%	
	A90			x	x	63%	26%	4%	3%	4%	
	A91			x	x	31%	51%	10%	2%	3%	3%
Areias (Plio-Plist.)	A92			x	x	44%	33%	12%	5%	3%	3%
	A107			x	x	24%	62%	8%	4%	1%	1%
	A113			X	X	41%	37%	15%		4%	3%
	A118		x	x		19%	41%	24%	16%		

Litologias	Amostras	Esmect.	Clorite	Ilite	Caulinite	Filossilicatos	Quartzo	Feldsp. K	Feldsp. Na-Ca	Calcite	Dolomite
Areias (Plistocénico	A9			x	x	36%	55%	5%	2%	1%	1%
	A85			x	x	28%	50%	12%	5%	2%	3%
	A86		3%	14%	6%	23%	49%	23%		3%	2%
	A87(11)			x	x	49%	40%	8%		2%	1%
	A88			x	x	33%	40%	21%	2%	2%	2%
	A94										
	A108			x	x	13%	49%	12%	20%	3%	3%

(1) Calcário da Fateota.
(2) Calcário alterado.
(3) Calcário do Rodeado.
(4) Calcário detrítico.
(5) Calcário de Deixa-o-Resto.
(6) Dolomitos em plaquetas – Pomar dos Chãos.
(7) Dolomia colhida na pedreira da OPCA.
(8) Dolomia alterada.
(9) Dolomia muito alterada.
(10) Dolomia em plaquetas alternada com margas.
(11) Areia com característica mista do Plio-Plistocénico e do Plistocénico.
(12) Presença de interestratificado regular clorite / esmectite ou ilite / clorite.
(13) Presença de interestratificado regular de ilite / clorite, fortemente ilítica e eventual presença de caulinite.
(14) Marga ilítica, com interestratificado regular ilite / esmectite.
(15) A difracção em A.O. revela um interestratificado regular ilite / esmectite.

Anexo V

Resistência Mecânica à Flexão (RMF) das Matérias-Primas

Resistência Mecânica à Flexão das Matérias-Primas

Módulo de Ruptura (MR - Kgf/cm^2)

Amostras	MRseco	MR900	MR1000	MR1100	Observações
A1	19,10[(1)]	59,11[(2)]	153,88[(3)]	159,02[(4)]	(1) Provetes castanhos e algo texturados; sups. de fract. homogéneas, apresentando minúsculos poros, só observáveis à lupa. (2) Prov. castanhos, texturados (gretados); sups. de fract. homogéneas. (3) Prov. de cor bege, ligeiramente texturados, com sup. áspera e sups. de fract. homogéneas, com minúsculos grãos. (4) Prov. de cor creme, com laivos acastanhados, texturados (sup. áspera e algo gretada); sups. de fract. homogéneas
A1A0	18,05[(1)]	36,14[(2)]	188,56[(3)]	184,62[(4)]	(1) Prov. castanhos, texturados; sups. de fract. com pequenos grãos visíveis à lupa. (2) Prov. castanhos, texturados e sups. de fract. homogéneas. (3) Prov. castanhos, texturados (gretados); presença grãos até 1mm, nas sups. de fract. (4) Prov. castanhos, bastante leves, completamente vitrificados e presença de alguma porosidade e algum grão nas sups. de fract.; Anel 27 – 17 – 1080ºC
A5	98,55[(1)]	262,11[(2)]	273,20[(3)]	382,39[(4)]	(1) Prov. castanhos, lisos, por vezes levemente texturados, com pequenos grãos brancos nas sups. de fract. (2) Prov. castanhos, lisos, apresentando pontualmente algumas eclosões calcárias; sups. de fract. com pequenos grãos. (3) Prov. castanhos, levemente texturados, ásperos, com pequenos grãos nas sups. de fract.; Anel 55 – 16 – 995ºC. (4) Prov. esverdeados, vitrificados, levemente texturados, com bastantes grãos; sups.de fract. com pequenos grãos e pequenos poros; Anel 27 – 20 – 1100ºC
A10	13,19[(1)]	12,13[(2)]	14,71[(3)]	19,74[(4)]	(1) Prov. castanhos e texturados (gretados); sups. de fract. homogéneas. (2) Prov. castanhos e texturados (gretados); sups. de fract. com grãos de quartzo visíveis à lupa. (3) Prov. castanhos e texturados (gretados); sups. de fract. com grãos de quartzo visíveis à lupa; Anel 55 – 1005ºC. (4) Prov. castanhos e texturados (gretados); sups. de fract. com grãos de quartzo visíveis à lupa; Anel 55 – 1120ºC.
A49	35,42[(1)]	26,27[(2)]	94,65[(3)]	128,77[(4)]	(1) Prov. castanhos e lisos; sups. de fract. homogéneas, com pequenos poros visíveis à lupa. (2) Prov. castanhos, lisos; sups. de fract. com pequenos grãos e poros só visíveis à lupa. (3) Prov. castanhos,lisos; sups. de fract. homogéneas, com pequenos poros e grãos visíveis à lupa (4) Prov. castanhos, levemente texturados; sups. de fract. homogéneas, possuindo minúsculos grãos brancos.
A56	33,40[(1)]	41,77[(2)]	-[(3)]	62,27[(4)]	(1) Prov. de cor bege levemente texturados; sups. de fract. homogéneas (2) Prov. de cor bege, facilmente desagregáveis; sups. de fract. homogéneas, com minúsculos poros, só visíveis à lupa. (3) Prov. completamente fracturados não sendo possível o ensaio. (4) Prov. lisos de cor creme, esverdeada, com pigmentação mais escura; sups. de fract. homogéneas com a mesma pigmentação da sup.; Anel 27 – 20 – 1100ºC.
A112	31,99[(1)]	106,63[(2)]	187,69[(3)]	415,58[(4)]	(1) Prov. de cor castanha clara, muito lisos e sups. de fract. homogéneas. (2) Prov. castanho-claros e sups. lisas; sups. de fract. com minúsculos grãos. (3) Prov. castanho-claros e sups. lisas; sups. de fract. com minúsculos grãos brancos e alguns poros visíveis à lupa. (4) Prov. castanho-avermelhado, tipo borra de vinho; pequenos poros e pequenos grãos nas sups. de fract.; Anel 27 – 21 – 1105ºC.

Amostras	MRseco	MR900	MR1000	MR1100	Observações
A117	76,87[1]	117,47[2]	130,26[3]	197,33[4]	(1) Prov. de cor bege e sups. lisas; sups. de fract. apresentando esporadicamente grãos de hábito rectangular, alguns na ordem dos 2mm (2) Prov. de cor castanha clara, lisos e aparecimento de possível eflor.; sups. de fract. com grãos até 1mm. (3) Prov. de cor castanha clara, lisos; sups. de fract. com bastantes grãos na ordem de 1mm (quartzo e grãos escuros (4) Prov. castanhos, lisos, apresentando escassas, mas possíveis eclosões calcárias; sups. de fract. com grãos de quartzo e outros, na ordem de 1mm.
A119	5,19[1]	8,74[2]	104,12[3]	239,42[4]	(1) Prov. de cor cinzenta, ligeiramente acetinados, sup. texturada, facilmente desagregável e de aspecto macio. (2) Prov. de cor castanho claro ou creme, com algum brilho, facilmente desagregáveis; sups. de fract. com aspecto rugoso. (3) Prov. de cor castanho claro ou creme, com algum brilho, facilmente desagregáveis; sups. de fract. com aspecto rugoso; Anel 55 – 17 – 1000ºC. (4) Prov. castanho-escuros, ligeiramente texturados, apresentando bastantes grãos à sup.; sups. de fract. rugosas e com bastantes grãos de hábito lamelar; Anel 55 – 40 – 1100ºC.
A120	12,60[1]	22,39[2]	110,50[3]	116,28[4]	(1) Prov. castanho-claros ou cremes, sups. ± lisas, facilmente desagregáveise apresentando alguns grãos; sups. de fract. rugosas e com algum grão. (2) Prov. castanho-claros, aspecto mais compacto e mais homogéneo que os secos, mas algo fendilhados; sups. de fract. com bastantes grãos entre 1 e 2mm. (3) Prov. castanho-claros, aspecto mais compacto e mais homogéneo que os secos, mas algo fendilhados; sups. de fract. com bastantes grãos entre 1 e 2mm; Anel 55 – 16 – 1000ºC. (4) Prov. castanho-escuros, algo gretados; sups. de fract. com bastantes grãos na ordem de 2mm de cor branco leitoso (provévelmente quartzo); Anel 55 – 37 – 1080ºC.
A121	5,00[1]	6,87[2]	83,89[3]	165,60[4]	(1) Prov. brancos, com brilho acetinado, sups. homogéneas e facilmente desagregáveis e de aspecto macio. (2) Prov. cor de salmão, brilho acetinado, lisos, facilmente desagregéveis; sups. de fract. ligeiramente rugosas. (3) Prov. cor de salmão , com algum brilho acetinado; sups. de fract. ligeiramente rugosas; Anel 55 – 18 – 1000ºC. (4) Prov. de cor creme, com sups. ligeiramente granulares; sups. de fract. com algum grão, particularmente visível à lupa; Anel 55 – 41 – 1100ºC.

Anexo VI

Resistência Mecânica à Flexão (RMF) das Pastas Cerâmicas

Resistências Mecânicas à Flexão das Pastas Cerâmicas

Módulo de Ruptura (MR - Kgf/cm^2)

Amostras	MRseco	MR900	MR1000	MR1100	Observações
Pasta 1	46,53[1]	85,32[2]	114,43[3]	157,92[4]	(1) Prov. de cor bege, lisos; sups. de fract. com algum grão e poros só visíveis à lupa. (2) Prov. de cor castanha clara, lisos, apresentando grãos escuros e alguns só visíveis à lupa nas sups. de fract. (3) Prov. lisos, apresentando possível eflor.; sups. de fract. com alguns grãos entre 1 e 2mm. (4) Prov. lisos, com eflor. nas extremidades; sups. de fract. com grãos até 1mm e possíveis eclosões calcárias; Anel 27 – 21 – 1105°C.
Pasta 2	21,20[1]	47,38[2]	64,75[3]	227,09[4]	(1) Prov.de cor creme, texturados (gretados); sups. de fract. com grãos de cor branca (carbonatos?). (2) Prov. castanhos apresentando sups. fracturadas e com bastantes grãos brancos (eclosões calcárias); sups. de fract. com bastantes grãos brancos de 1 a 2mm. (3) Prov. castanhos apresentando sups. fracturadas e com bastantes grãos brancos (carbonatos); sups. de fract. com bastantes grãos brancos de 1 a 2mm; Anel – 960°C. (4) Prov. castanho escuros, texturados, com muitos grânulos; sups. de fract. com muitos grãos, alguns com dimensões de 2 a 3mm; Anel – 1090°C.
Pasta 3	24,95[1]	48,49[2]	107,26[3]	187,92[4]	(1) Prov. de cor creme, lisos; sups. de fract. com alguns grãos na ordem de 1mm e possíveis eclosões calcárias. (2) Prov. castanhos, lisos, revelando eclosões calcárias na sup.; sups. de fract. com grãos e eclosões calcárias superiores a 1mm. (3) Prov. castanhos, lisos, revelando eclosões calcárias na sup.; sups. de fract. com grãos e eclosões calcárias superiores a 1mm. (4) Prov. texturados, rugosos com grânulos; sups. de fract. com muitos grãos e eclosões calcárias.
Pasta 4	18,79[1]	40,67[2]	87,98[3]	257,02[4]	(1) Provetes de cor creme, lisos, com alguma porosidade e esporadicamente aluns grãos brancos; sups. de fract. com grãos brancos. (2) Prov. castanhos, algo fracturados, com grãos brancos (eclosões calcárias) entre 1 e 2mm na sup. e nas sups. de fract. (3) Prov. castanhos, algo fracturados, com grãos brancos (eclosões calcárias) entre 1 e 2mm na sup. e nas sups. de fract.; Anel – 960°C. (4) Prov. castanho-escuros, texturados, apresentando grânulos à sup. e algumas eclosões calcárias; sups. de fract. com grãos de cor vermelha e branca, de dimensões entre 1 e 2mm; Anel – 1090°C.
Pasta 4`	23,12[1]	63,79[2]	142,68[3]	301,26[4]	(15) Prov. de cor creme, texturados, com sup. rugosa; sups, de fract. com algum grão e poros visíveis à lupa. (2) Prov. ligeiramente texturados, apresentando pequenas eclosões calcárias à sup.; sups. de fract. com ecl. calc. (2) Prov. texturados, apresentando ecl. calc. à sup.; sups. de fract. com muitos grãos de 1mm e eclo. calc.; Anel 55 – 10 - ±980°C. (4) Prov. texturados, rugosos e com grânulos, apresentando possível eflor. e pontualmente algumas ecl. calc.; sups. de fract. com muitos grãos e eclosões calcárias.

Amostras	MRseco	MR900	MR1000	MR1100	Observações
Pasta 5	24,92(1)	40,43(2)	59,09(3)	155,26(4)	(1) Prov. de cor bege, fortemente texturados; sups. de fract. com alguns grãos escuros e brancos. (2) Prov. castanho-claros, algo texturados, com presença de alguma porosidade e presença de eclosões calcárias; sups. de fract. com bastantes grãos brancos (eclosões calc.) e alguns grãos escuros. (3) Prov. castanho-claros, algo texturados, com presença de alguma porosidade e presença de eclosões calcárias; sups. de fract. com bastantes grãos brancos (eclosões calc.) e alguns grãos escuros com 1 a 2mm; Anel – 960ºC. (4) Prov. castanho-escuros, texturados, apresentando grânulos à sup. e algumas eclosões calcárias; sups. de fract. com grãos de cor branca de 2 a 3mm; Anel – 1090ºC.
Pasta 5`	37,16(1)	68,37(2)	136,18(3)	199,63(4)	(1) Prov. de cor bege levemente texturados e sups. de fract. apresentando escassos grãos visíveis a olho nú. (2) Prov. castanho-claros, lisos evidenciando alguma fractura e eclosões calcárias, entre 2 e 3mm, sucedendo o mesmo nas sups. de fract. (3) Prov. castanhos, lisos, com eclo. calc. entre 1 e 2mm; sups. de fract. com algun grão e eclo. calc. (4) Prov. castanho-escuros, fortemente texturados, com bastantes grânulos e vitrificados; sups de fract. com muitos gãos, alguns > 1mm; Anel 27 – 20 – 1100ºC.
Pasta 6	33,86(1)	47,18(2)	65,33(3)	184,67(4)	(1) Prov. de cor creme, algo ruposos; sups. de fract. com alguns grãos na ordem de 1mm. (2) Prov. castanhos, com eclosões calcárias; sups. de fract. com grão branco e outros particularmente visíveis à lupa. (3) Prov. castanhos, algo texturados, apresentando esporadicamente alguns grãos brancos, na ordem de 1mm e sups. de fract. com algum grão, particularmente visível à lupa ; Anel - 960ºC. (4) Prov. castanho avermelhados, fortemente texturados, com grânulos nas sups. e raras eclosões calcárias; sups. de fract. com grão entre 1 e 2mm; Anel – 1085ºC.
Pasta 6`	45,66(1)	61,95(2)	127,28(3)	186,64(4)	(1) Prov. de cor creme, texturados, com sups. de fract. com fragmentos entre 1 e 2mm. (2) Prov. castanhos, algo texturados, possível eflor.(?); sups. de fract. com algun grão. (3) Prov. castanho-claros, texturados, ásperos, com algum grão à sup.; sups. de fract. com bastantes grãos na ordem de 1mm; Anel 55 – 14 – 985ºC. (4) Prov. fortemente texturados (grânulos) e possível eflor. (?); sups. de fract. com grãos até 1mm.
Pasta 7	59,58(1)	62,93(2)	153,80(3)	179,65(4)	(1) Prov. de cor creme claro, lisos; sups. de fract. com grão até 2mm. (2) Prov. castanhos, ligeiramente texturados; sups. de fract. com grãos até 1mm. (3) Prov. castanhos, levemente texturados; sups. de fract. com grãos até 1mm; Anel 55 – 17 - ±997ºC. (4) Prov. castanho-escuros, com sups, lisas, apresentando pequenos grãos; sups de fract. com grão até 1mm; Anel 27 – 23 – 1120ºC.
Pasta 8	50,25(1)	74,97(2)	115,95(3)	169,96(4)	(1) Prov. de cor creme e lisos; sups. de fract. com grãos até 1mm. (2) Prov. castanho-claros, lisos; sups. de fract. com bastantes grãos de dimensões > 1mm. (3) Prov. castanho-claros, levemente texturados; sups. de fract. com bastantes grãos de dimensões > 1mm; Anel 55 – 16 – 995ºC. (4) Prov. castanho, levemente texturados (grânulos); sups. de fract. com bastantes grãos, algum quartzo, entre 1 e 2mm; Anel 27 – 14 – 1060ºC.

Amostras	MRseco	MR900	MR1000	MR1100	Observações
Pasta 9	68,13[1]	129,41[2]	200,11[3]	242,22[4]	(1) Prov. de cor creme, lisos. (2) Prov. castanhos, bem compactos e lisos; sups. de fractura homogéneas , com pequenos grãos esporádicos. (3) Prov. castanhos-claros, lisos, com eflor.; sups. de fract. com minúsculos grãos, particularmente visíveis à lupa. (4) Prov. castanhos, lisos, com eflor.; sups. de fract. com grão cujas dimensões vão desde pequenos tamanhos só visíveis à lupa, até 2mm; Anel 27 – 17 – 1080ºC.
Pasta 10	35,37[1]	41,56[2]	101,30[3]	166,82[4]	(1) Prov. de cor creme, lisos; sups.e fract. com presença de grãos, alguns na ordem de 2mm. (2) Prov. castanho-claros, lisos; sups. de fract. apresentando bastantes grãos, por vezes alongados com mais de 2mm. (3) Prov. castanho-claros, lisos; sups. de fract. apresentando bastantes grãos, por vezes alongados com mais de 2mm. (4) Prov. castanhos, levemente texturados, com alguns grânulos; sups. de fract. apresentando bastantes grãos, por vezes alongados até 1mm.