



**Inês Martins Cândido**

Licenciada em Engenharia Geológica

# Aproveitamento de Lamas Carbonatadas da Indústria das Rochas Ornamentais na Cerâmica

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Geológica

Orientadores: Joaquim António dos Reis Silva Simão,  
Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

António Carlos Gil Augusto Galhano,  
Assistente, Universidade Nova de Lisboa

Júri

Presidente: Sofia Verónica Trindade Barbosa, Professora Auxiliar,  
Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Ruben Sílvio Varela Santos Martins, Professor Auxiliar,  
Universidade de Évora

Vogal: António Carlos Gil Augusto Galhano, Assistente, Uni-  
versidade Nova de Lisboa

Julho de 2017



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



## **Aproveitamento de Lamas Carbonatadas da Indústria das Rochas Ornamentais na Cerâmica**

Copyright © Inês Martins Cândido, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# Agradecimentos

A elaboração desta dissertação representa para mim a conclusão de uma importante etapa na minha vida, que não seria possível atingir sem o contributo de várias pessoas que me acompanharam e apoiaram durante todo o meu percurso académico e na execução deste trabalho.

Primeiramente quero agradecer ao Professor Joaquim Simão, por toda a disponibilidade, apoio, acompanhamento, palavras de motivação, boa disposição ao longo de todo o meu percurso académico e ainda pelas suas correções e críticas durante a elaboração desta dissertação.

Ao Professor Carlos Galhano por todo o apoio e acompanhamento constante durante as diversas fases desta investigação. Também quero agradecer por toda a sua paciência para responder às minhas dúvidas, pelas suas sugestões e a sua grande dedicação e entusiasmo muito importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia, pela cedência dos laboratórios e equipamentos para a elaboração dos vários ensaios.

Ao Professor Fernando Lidon e Professora Fernanda Pessoa pela cedência do colorímetro.

À empresa Julipedra, pela cedência das lamas carbonatadas utilizadas na elaboração desta dissertação.

Ao Engenheiro Vítor Silva do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia, pelo apoio e disponibilidade no esclarecimento das minhas dúvidas e pela cedência do equipamento para a elaboração do ensaio de resistência à flexão sob carga centrada.

Ao Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, pela disponibilidade na elaboração dos ensaios de difração de raios X e de fluorescência de raios X.

A todos os docentes que me acompanharam durante todo o meu percurso académico e contribuíram para a minha formação.

Aos meus pais, avós, irmão, Aleisha e Ashleigh, por todo o apoio e presença nos bons e maus momentos da minha vida. Por todo o esforço e palavras de motivação ao longo destes anos, em todos os momentos que marcaram este meu longo percurso. Obrigada por terem sempre acreditado em mim e por terem feito sempre o melhor por mim.

Ao Duarte, o melhor namorado do mundo, por todo o carinho e amor que me dá. Por todo o apoio nos melhores e piores momentos da minha vida. Estou grata pelas longas conversas, gargalhadas e por todos os momentos inesquecíveis que passamos e que continuarão a existir.

A todos os meus amigos, em especial à Inês, João, Lúcia, Filipa, Joana, Miguel, Bruno, Diogo, Mário, João Elias, Telmo e João Correia, que me acompanharam e apoiaram ao longo do meu percurso académico e com quem partilhei momentos inesquecíveis que proporcionaram muitas gargalhadas. Estou grata pela vossa amizade e guardo-a com carinho no meu coração.



# Resumo

A indústria das rochas ornamentais leva à produção de elevadas quantidades de resíduos, que promovem a ocorrência de impactos ambientais e paisagísticos negativos bem como o facto de constituírem um grande constrangimento com elevados custos para as empresas. Estes resíduos, resultantes da extração de rochas ornamentais e industriais, são essencialmente poeiras, lamas e massa mineral rejeitada. As lamas provêm fundamentalmente das operações de desmonte com recurso a fio diamantado e das operações de beneficiação dos blocos devido à utilização de serras, impregnando água. Estas lamas, provenientes dos vários processos de transformação, como corte, serragem e polimento, são enviadas para um decantador no qual é realizada a remoção das partículas sólidas por sedimentação com recurso a floculantes. Após decantação, a água é reintroduzida no sistema e as lamas formadas são enviadas para um filtro prensa onde são concentradas e onde o seu volume é reduzido, sendo posteriormente enviadas para escombreyras ou para o aterro.

Esta dissertação tem como objetivo estudar a viabilidade da incorporação de resíduos produzidos no sector das rochas ornamentais, particularmente, de lamas carbonatadas, resultantes dos processos de extração e transformação de calcários utilizados como rochas ornamentais, na cerâmica. Deste modo, é possível reduzir os impactos ambientais na indústria de rochas ornamentais assim como a quantidade de resíduos produzidos, que têm como destino final a deposição em aterro. Para este efeito, elaboraram-se provetes de argila cinzenta com misturas de resíduo nas percentagens de 0%, 5%, 10%, 15% e 20%. Estes provetes foram submetidos a três temperaturas distintas, nomeadamente a 900°C, 1000°C e 1100°C. Após a sua cozedura às diferentes temperaturas, cada um dos provetes foi sujeito a ensaios tecnológicos de modo a averiguar a influência da incorporação de diferentes quantidades de lamas carbonatadas na cerâmica, permitindo assim tirar conclusões relativamente à viabilidade da sua incorporação.

Os resultados indicaram que a incorporação de lamas carbonatadas melhora propriedades como a trabalhabilidade, retração linear térmica, perda de massa após cozedura, bem como o grau de brancura dos cerâmicos. Relativamente às propriedades físicas da argila, verificou-se um aumento da absorção de água e porosidade aberta e diminuição da massa volúmica aparente, o que poderá vir a ser benéfico na produção de produtos cerâmicos com bom isolamento térmico e acústico. Em relação às propriedades mecânicas, o ensaio de resistência à flexão indicou uma diminuição desta propriedade com a adição de resíduo, quando comparado aos valores de referência (0%), sendo que a percentagem com resultados mais satisfatórios foi a de 15% à temperatura de 1100°C. Verificou-se ainda que não houve uma perda de massa significativa dos provetes cerâmicos após serem submetidos ao ensaio de nevoeiro salino, para além de não se ter evidenciado alterações morfológicas dos mesmos, pelo que se considera possível a aplicação de cerâmicos com incorporação deste resíduo, em zonas litorais.

**Palavras-chave:** Lamas carbonatadas, indústria cerâmica, calcários ornamentais, calcinação.



# Abstract

The ornamental rock industry lead to the production of high quantities of waste, which in turn promote the occurrence of environmental and landscape hazards as well as constituting large economic issues for the producing companies. This waste results from the extraction of ornamental and industrial rocks and can take the form of dust, muds and rejected mineral mass. The muds are the result of disassembly operations using diamond thread and from the beneficiation operations using saws drenched with water. The muds come from several transformation processes, like cutting, sawing and polishing, which are then taken to a decanter where the solid particles are removed by sedimentation using a flocculant substance. After the decantation, water is then reintroduced in the system and the muds are sent to a filter, pressed and concentrated with reducing volume. Afterwards they are stacked in landfills piles.

This work has the objective of studying the viability in incorporating waste produced on the ornamental rocks sector, specifically, carbonated muds, resulted from the extraction and transformation of limestone used as ornamental rocks, for the ceramic industry. This way it's possible to reduce the environmental hazards caused by these industries as well as reducing the amount of waste produced that would, otherwise, end up in a landfill pile. For this, gray clay samples, already used in ceramics, were mixed with waste under the percentages of 0%, 5%, 10%, 15% and 20%. These samples were subjected to three distinct temperatures, namely, 900°C, 1000°C and 1100°C then each sample was used in technological tests so that the influence of incorporation of different quantities of waste could be known. This way it's possible to assess the viability of incorporation of this waste.

The results indicate that the incorporation of carbonated muds improves properties such as workability, linear thermic retraction, loss of mass after burning as well as the whiteness of the ceramic products. A decrease in the quality of some physical properties was observed in the clay which may be beneficial in the production of ceramic products with good performance in thermal and acoustical insulation. As for the mechanical properties, tests indicate that the incorporation of the waste decrease the mechanical performance of the samples when compared to the referencing value (0%). The waste percentage with the best results was the one with 15% and burned at a temperature of 1100°C. It was also possible to assess that there was no significant loss of mass after being subjected to the saline fog, as well as not showing any morphologic alterations. The observed results indicate that it's possible to apply ceramic products with this waste incorporated in them, in zones near the coast.

**Key-words:** Carbonated muds, ceramic industry, ornamental limestone, calcination.



# Índice Geral

Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	v
Abstract .....	vii
Índice Geral .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Índice de Figuras .....	xiii
<b>1</b> Introdução .....	1
<b>2</b> Rochas Calcárias .....	5
<b>2.1</b> Geologia e Variedades Comerciais do Maciço Calcário Estremenho (MCE) .....	5
<b>2.2</b> Composição Química dos Calcários .....	8
<b>2.3</b> Métodos de Extração e Transformação .....	9
2.3.1 Extração .....	9
2.3.2 Transformação .....	11
<b>2.4</b> Resíduos Produzidos no Subsector das Rochas Ornamentais .....	13
2.4.1 Resíduos Resultantes da Extração .....	13
2.4.2 Resíduos Resultantes da Transformação .....	14
<b>2.5</b> Lamas e o Ambiente .....	15
<b>2.6</b> Aproveitamento das Lamas .....	16
<b>2.7</b> Análise de Mercado .....	18
<b>3</b> Caso de Estudo .....	23
<b>3.1</b> Enquadramento Geográfico .....	24
<b>3.2</b> Enquadramento Geológico .....	26
<b>3.3</b> Caracterização Mineralógica da Argila Pura e Resíduo .....	32
<b>3.4</b> Caracterização Química da Argila Pura e Resíduo .....	34
<b>4</b> Metodologia Experimental, Materiais e Ensaio Laboratoriais .....	37
<b>4.1</b> Trabalho Laboratorial - Fase Preparatória .....	38
<b>4.2</b> Ensaio Laboratoriais .....	43
4.2.1 Limites de Consistência .....	43
4.2.1.1 Limite de Plasticidade .....	44
4.2.1.2 Limite de Liquidez .....	45
4.2.1.3 Índice de Plasticidade .....	47
4.2.2 Retração Linear Térmica .....	47
4.2.3 Perda de Massa Após Cozedura .....	48

4.2.4	Ensaio de Resistência à Flexão sob Carga Centrada .....	49
4.2.5	Ensaio de Absorção de Água, Massa Volúmica Aparente e Porosidade Aberta .. .....	51
4.2.6	Ensaio para Determinação da Resistência ao Envelhecimento por Nevoeiro Salino .....	52
4.2.7	Ensaio de Colorimetria .....	54
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>57</b>
5.1	Limites de Consistência .....	57
5.1.1	Limite de Plasticidade .....	57
5.1.2	Limite de Liquidez .....	59
5.1.3	Índice de Plasticidade .....	64
<b>5.2</b>	<b>Análise da Retração Linear Térmica dos Provetes Cerâmicos .....</b>	<b>65</b>
<b>5.3</b>	<b>Análise Percentual da Perda de Massa Após Cozedura .....</b>	<b>67</b>
<b>5.4</b>	<b>Porosidade Aberta, Absorção de Água e Massa Volúmica Aparente .....</b>	<b>68</b>
<b>5.5</b>	<b>Análise da Resistência à Flexão sob Carga Centrada .....</b>	<b>71</b>
<b>5.6</b>	<b>Análise da Cor .....</b>	<b>72</b>
<b>5.7</b>	<b>Avaliação da Resistência ao Envelhecimento Por Ação do Nevoeiro Salino .....</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>Considerações Finais .....</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>81</b>

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Composição química média dos calcários portugueses. Fonte: Moura, 2007.....	8
<b>Tabela 2.2</b> – Estimativas de resíduos pastosos gerados anualmente do setor da pedra natural. Fonte: (INETI - DMTP, 2001) .....	21
<b>Tabela 3.1</b> – Variedades de Calcários que a Empresa Julipetra Beneficia. Fonte: (Carvalho <i>et. al.</i> , 2012).....	29
<b>Tabela 3.2</b> – Composição Química da argila pura e do resíduo. ....	36
<b>Tabela 4.1</b> – Planificação do trabalho laboratorial inicial. ....	40
<b>Tabela 4.2</b> – Número de provetes utilizados nos ensaios de flexão sob carga centrada, absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente. ....	41
<b>Tabela 4.3</b> - Número de provetes utilizados no ensaio de envelhecimento por nevoeiro salino. .....	41
<b>Tabela 4.4</b> – Classificação proposta por Jenkins, dos solos quanto à sua plasticidade, consoante o seu IP ( <i>in Caputo, 1988</i> ). ....	47
<b>Tabela 5.1</b> - Limite de plasticidade para a mistura com 95% de argila cinzenta e 5% de resíduo. .....	57
<b>Tabela 5.2</b> - Limite de plasticidade para a mistura com 90% de argila cinzenta e 10% de resíduo. ....	58
<b>Tabela 5.3</b> - Limite de plasticidade para a mistura com 85% de argila cinzenta e 15% de resíduo. ....	58
<b>Tabela 5.4</b> - Limite de plasticidade para a mistura com 80% de argila cinzenta e 20% de resíduo. ....	59
<b>Tabela 5.5</b> - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 95% de argila e 5% de resíduo. ....	60
<b>Tabela 5.6</b> - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 90% de argila e 10% de resíduo. ....	61

<b>Tabela 5.7</b> - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 85% de argila e 15% de resíduo.....	62
<b>Tabela 5.8</b> - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 80% de argila e 20% de resíduo.....	63
<b>Tabela 5.9</b> - Resultados dos LL, LP e IP para as misturas com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo.....	64
<b>Tabela 5.10</b> – Resultados obtidos do ensaio de colorimetria, sistema CIELAB. ....	73

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Descarga de lamas carbonatadas .....	3
<b>Figura 1.2</b> – Operação de serragem de blocos de calcário para fins ornamentais. ....	3
<b>Figura 2.1</b> - Variedades Comerciais dos calcários ornamentais portugueses. Adaptado de: (Moura <i>et al.</i> , 2015). ....	6
<b>Figura 2.2</b> - Exportações em Portugal entre janeiro e junho de 2015. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). ....	18
<b>Figura 2.3</b> - Importações em Portugal entre janeiro e junho de 2015. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). ....	18
<b>Figura 2.4</b> – Valor total das exportações e importações em Portugal referente ao subsector das rochas ornamentais. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). ....	19
<b>Figura 2.5</b> – Principais destinos das exportações dos mármore e calcários ornamentais nacionais. Fonte: Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). ....	20
<b>Figura 2.6</b> - Importações de mármore e calcários ornamentais por países de origem. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). ....	20
<b>Figura 2.7</b> – Distribuição percentual dos resíduos pastosos ou lamas, por subsector. Fonte: (INETI - DMTP, 2001). ....	21
<b>Figura 3.1</b> - Portugal continental à esquerda e à direita observa-se a localização da unidade fabril da empresa “JULIPEDRA, Lda – The Portuguese Limestone”. Fonte: <a href="https://www.google.pt/maps/@39.4334161,-8.9459967,592m/data=!3m1!1e3">https://www.google.pt/maps/@39.4334161,-8.9459967,592m/data=!3m1!1e3</a> .....	24
<b>Figura 3.2</b> – Enquadramento no território nacional do MCE, traçado a azul. (Fonte: Carvalho, 2013). ....	25
<b>Figura 3.3</b> - Enquadramento do MCE no setor central da BL. Subdivisões da BL segundo (Kullberg <i>et al.</i> , 2006) e geologia adaptada da Carta Geológica de Portugal à escala 1/1000000 (Carvalho <i>et al.</i> , 2011) .....	27
<b>Figura 3.4</b> - Mapa litostratigráfico do MCE e localização dos núcleos de exploração de calcários ornamentais. Geologia adaptada a partir das folhas 26-B, 26-D, 27-A e 27-C da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000 (LNEG-LGM). Nomenclatura	

litoestratigráfica adaptadas das folhas 27-A e 27-C e de Azerêdo, (2007). Fonte: (Carvalho <i>et al.</i> , 2012). .....	28
<b>Figura 3.5</b> – Difratoograma do resíduo. C: Calcite; A: Aragonite.....	33
<b>Figura 3.6</b> – Difratoograma da argila pura. M: Moscovite; K: Caulinite; Qz: Quartzo; C: Calcite; Mi: Microclina. ....	33
<b>Figura 4.1</b> - Ensaio laboratoriais realizados nesta investigação. ....	37
<b>Figura 4.2</b> - Colocação da pasta cerâmica no molde de Gesso. ....	39
<b>Figura 4.3</b> – Fluxograma dos processos laboratoriais executados precedentes aos ensaios. .	42
<b>Figura 4.4</b> – Esquema referente às várias etapas executadas para a determinação dos LP. ..	44
<b>Figura 4.5</b> - Esquema relativo às várias etapas executadas para a determinação dos LL. ....	46
<b>Figura 4.6</b> – Prensa utilizada para a execução do ensaio para a determinação da resistência à flexão. ....	49
<b>Figura 4.7</b> – Esquema do funcionamento do <i>software</i> da prensa utilizada para a determinação da resistência à flexão. ....	50
<b>Figura 4.8</b> – Câmara de Nevoeiro salino.....	53
<b>Figura 4.9</b> – Imersão dos provetes em água destilada em circulação para a remoção do sal dos mesmos e medição da condutividade da água com recurso a um condutivímetro. ....	53
<b>Figura 4.10</b> - Processo de calibração do colorímetro.....	54
<b>Figura 4.11</b> – Medição da cor dos provetes cerâmicos, utilizado o colorímetro. ....	54
<b>Figura 4.12</b> – Diagrama do sólido de cor no espaço L*, a*, b* (Fonte: Machado, Hotza, & Bergmann, 1997). ....	55
<b>Figura 4.13</b> – Plano de tonalidades (Adaptado de: Machado, Hotza, & Bergmann, 1997). ....	55
<b>Figura 5.1</b> - Determinação do LL para a mistura com 95% de argila cinzenta e 5% de resíduo. ....	60
<b>Figura 5.2</b> - Determinação do LL para a mistura com 90% de argila cinzenta e 10% de resíduo. ....	61

<b>Figura 5.3</b> - Determinação do LL para a mistura com 85% de argila cinzenta e 15% de resíduo. .....	62
<b>Figura 5.4</b> - Determinação do LL para a mistura com 80% de argila cinzenta e 20% de resíduo. .....	63
<b>Figura 5.5</b> - Domínios de Gippini, (adapato de: Gippini, 1969). .....	65
<b>Figura 5.6</b> – Retração média dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura. .....	65
<b>Figura 5.7</b> – Massa perdida dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.	67
<b>Figura 5.8</b> – Porosidade aberta dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura. ....	68
<b>Figura 5.9</b> – Absorção de água dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura. ....	69
<b>Figura 5.10</b> – Massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura. ....	69
<b>Figura 5.11</b> - Resistência à flexão sob carga centrada dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.....	71
<b>Figura 5.12</b> – Valores da luminosidade dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura. ....	73
<b>Figura 5.14</b> – Valores da coordenada a* dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura. ....	74
<b>Figura 5.13</b> - Valores da coordenada b* dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura. ....	74
<b>Figura 5.15</b> - Diferença de tonalidades entre os provetes cozidos a 900°C, 1000°C e 1100°C.	75
<b>Figura 5.16</b> – Perda de massa dos provetes cerâmicos após expostos a 76 ciclos de nevoeiro salino.....	76



# 1 Introdução

A produção de rochas carbonatadas em Portugal continental remonta desde o período da ocupação da Península Ibérica pelos Romanos. Durante o período do domínio Romano são vários os monumentos, construções arquitetónicas e elementos decorativos que constituem exemplares vivos da presença e utilização de rochas carbonatadas na Lusitânia. Como é o exemplo do Templo Romano, em Évora, que data do século I D.C., (Moura, 2007).

Com o desenrolar dos tempos, em Portugal continuaram a ficar bem marcados os traços da utilização de calcários e mármore, sendo de destacar muitos dos castelos erguidos em Coimbra, Leiria, Tomar, Santarém, Lisboa, etc., que datam dos primeiros tempos da nacionalidade, e muitos outros monumentos construídos ao longo de várias épocas, como é exemplo o mosteiro de Alcobaça (Século XII), o mosteiro da Batalha (Século XIV ao XV), o mosteiro dos Jerónimos (Século XVI), e o Convento de Mafra (Século XVIII), (Moura, 2007).

A partir do século XV, as rochas carbonatadas portuguesas começaram a ser mais utilizadas a nível internacional, especialmente em África, Índia e Brasil no período da expansão Portuguesa. No entanto, a industrialização do setor das rochas ornamentais, em Portugal, iniciou-se no século XIX, correspondendo a uma resposta ao aumento da procura das rochas nacionais no comércio internacional. A partir da década de 70 do século XX ocorreu a modernização da indústria extrativa e transformadora, incluindo novos métodos de desmonte e serragem, bem como a aplicação das mais recentes técnicas de transformação e acabamento. Esta modernização tem contribuído para o desenvolvimento regional e da economia nacional, assim como para a manutenção e aumento da procura internacional das rochas ornamentais portuguesas (Moura, 2007).

A extração e beneficiação de rochas ornamentais conduzem à produção de grandes quantidades de resíduos, em particular lamas (Figura 1.1) as quais resultam principalmente das operações de corte com recurso a fio diamantado e roçadora e na indústria transformadora, nomeadamente serragem (Figura 1.2), corte, polimento e acabamento. Estas lamas são enviadas para um decantador de modo a separar as partículas sólidas as quais se depositam por sedimentação com ajuda de floculantes, enquanto a água é novamente reintroduzida no circuito das máquinas. Quanto às lamas, são comprimidas num filtro-prensa, diminuindo assim o seu volume e o seu teor em humidade, e uma vez que não têm qualquer utilidade específica, são enviadas para as escombreiras localizadas nas imediações das unidades de extração/transformação ou são enviadas para terrenos alugados com custos económicos acrescidos para as empresas.

As lamas que normalmente são enviadas para os aterros, têm vindo a atingir volumes consideráveis, ocupando grandes áreas e por vezes localizando-se em zonas ambientalmente sensíveis. O aumento que se tem observado destes aterros de lamas, tem conduzindo a impactes

ambientais graves, como a contaminação das águas superficiais e subsuperficiais, poluição do ar, destruição de solo agrícola ou florestal, forte impacto visual, entre outros.

Com esta dissertação procurou-se averiguar a viabilidade da incorporação das lamas na cerâmica, como aditivo, de modo a procurar conseguir melhorar ou manter as características tecnológicas originais das argilas, ou seja, nunca afetando a qualidade dos produtos cerâmicos.

Tentou-se desta forma encontrar uma possível aplicação deste resíduo que representa um grande problema para a indústria de rochas ornamentais. São vários os benefícios associados à incorporação deste resíduo na cerâmica, nomeadamente no ponto de vista ambiental, para as empresas que se dedicam à extração e beneficiação de rochas ornamentais permitindo o escoamento destes resíduos que de outra forma só lhes causariam constrangimentos e custos económicos acrescidos, e para o industrial da cerâmica que não necessita de executar explorações secundárias uma vez que tem a possibilidade de obter o produto para a execução de possíveis misturas na produção de pastas cerâmicas.

A primeira fase da investigação focou-se na recolha da argila e das lamas carbonatadas provenientes da unidade fabril dedicada às operações de serragem, corte, polimento e acabamento dos blocos de rocha calcária para fins ornamentais extraídos das pedreiras. Ambos foram secos na estufa, moídos no moinho de anéis e posteriormente peneirados, separando a fração  $\geq 250\mu\text{m}$  da fração  $< 250\mu\text{m}$ , sendo esta última utilizada na elaboração dos provetes cerâmicos.

Após a preparação da argila e do resíduo, foram efetuados ensaios para a determinação dos limites de Atterberg, em particular o limite de plasticidade (LP) e o limite de liquidez (LL), para cada um dos teores em estudo, nomeadamente de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% em peso de resíduo. Assim, foi possível assegurar o maior rigor possível relativamente à quantidade de água necessária adicionar nas diversas misturas executadas, constituídas por argila e o resíduo.

Executou-se um total de 45 provetes cerâmicos de cada uma das misturas, num total de 225 provetes, sendo que 150 foram utilizados para os ensaios de caracterização física e mecânica, e os restantes 75 foram utilizados para o ensaio de resistência ao envelhecimento por nevoeiro salino. Os provetes cerâmicos foram elaborados a partir da produção da pasta, através da adição de água destilada à mistura de argila e resíduo, devidamente homogeneizada. Efetuou-se a amassadura da pasta cerâmica que posteriormente foi colocada num molde de gesso e prensada até uma força constante na ordem dos 240 kg, com recurso a um macaco hidráulico.

Todos os provetes cerâmicos foram marcados suavemente com 2 retas que distam entre si 100 mm, sendo esta marcação essencial para a determinação da retração linear térmica sofrida pelos provetes após serem cozidos às temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C. Estes provetes foram também pesados para quantificar eventuais perdas de massa, após cozedura.

Após a cozedura dos provetes cerâmicos, executou-se o ensaio de colorimetria, para se caracterizar devidamente a cor dos provetes cerâmicos constituídos pelas várias misturas e cozidos às diferentes temperaturas.

Por fim, efetuou-se uma caracterização física e mecânica dos provetes cerâmicos, de modo a averiguar o potencial uso deste resíduo na indústria cerâmica. Os ensaios físicos realizados incluem o cálculo da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente. O ensaio mecânico realizado foi o ensaio de resistência à flexão sob carga centrada. Para além destes ensaios, realizou-se ainda o ensaio de resistência ao envelhecimento por ação do nevoeiro salino, de modo averiguar se os produtos cerâmicos com incorporação de resíduo são passíveis ou não de serem utilizados em zonas litorais, onde o principal fator de degradação dos materiais é a ação do nevoeiro salino.

Os ensaios realizados nesta investigação são de grande importância uma vez que permitem antever o comportamento que os materiais podem vir a desempenhar em vários tipos de aplicações, como é o caso do ensaio de absorção de água, o qual representa um índice decisivo quando se pretende escolher um material em que a sua aplicação envolva contacto com água ou humidades. Já o ensaio de flexão sob carga centrada é também um parâmetro muito importante que se deve ter em consideração pois é essencial para avaliar o comportamento dos materiais quando são sujeitos a esforços de flexão, como por exemplo quando se pretende aplicar em degraus, revestimentos de fachadas de prédios ou bancadas.

Considera-se que esta investigação constituiu uma mais-valia para as empresas de extração e transformação de calcários ornamentais, visto ter-se comprovado a aplicabilidade destas lamas na indústria cerâmica, possibilitando o escoamento de um resíduo que não só está associado a impactes ambientais negativos como acarreta custos acrescidos para estas mesmas empresas.



**Figura 1.1** – Descargas de lamas.



**Figura 1.2** – Operação de serragem de blocos de calcário para fins ornamentais



## 2 Rochas Calcárias

### 2.1 Geologia e Variedades Comerciais do Maciço Calcário Estremenho (MCE)

Os calcários são rochas sedimentares, formadas essencialmente por calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), tendo origem a partir de processos de precipitação química e/ou bioquímica sob condições de pressão e temperatura semelhantes das que atualmente ocorrem em alguns pontos da superfície da Terra. É possível verificar-se a ocorrência de fósseis e de diversas estruturas sedimentares, que refletem as condições ambientais aquando da sua formação e que podem constituir importantes atributos estéticos (Moura, 2007). Identificam-se facilmente por fazerem efervescência com o ácido clorídrico. São de cor vulgarmente branca, mas podem apresentar outras cores como cinzento azulado, cinzento escuro, negro, amarelado, acastanhado e mais raramente de cor vermelha. Podem ter ainda compacidades variadas, no entanto, mesmo os calcários mais compactos riscam-se facilmente com o canivete. Os calcários podem ser conquíferos (compostos principalmente por conchas), oolíticos (compostos por pequenas esferas ligadas por cimento), pisolíticos (constituídos por esférulas com tamanho semelhante a ervilhas), argilosos (com elevada proporção de argila), ferruginosos (ricos em óxido de ferro), fétidos (quando friccionados exalam um cheiro desagradável), glauconíticos (compostos por grãos de glauconite), dolomíticos (termos intermédios entre calcário e dolomias) (Botelho da Costa, 2010).

Em Portugal, a ocorrência de rochas calcárias verifica-se essencialmente nas designadas Orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional (ou Algarvia). Os principais centros de produção de rochas ornamentais localizam-se no Maciço Calcário Estremenho (MCE), inserido na Orla Meso-Cenozóica Ocidental, onde durante o Jurássico ocorreu a deposição de espessos depósitos de rochas calcárias. Esta região sofreu fenómenos tectónicos compressivos iniciados à cerca de 20 milhões de anos e que se seguiram à abertura do Oceano Atlântico (Moura, 2007).

Os calcários com ocorrência no MCE datam desde o Jurássico Inferior ao Superior, sendo de destacar os calcários que datam do Jurássico Médio uma vez que são o principal alvo de exploração para fins ornamentais desde meados do século passado até à atualidade (Moura, 2007).

Os principais centros de exploração no MCE e respetivas variedades comerciais estão referenciados na figura 2.1:



**Figura 2.1** - Variedades Comerciais dos calcários ornamentais portugueses. Adaptado de: (Moura *et al.*, 2015).

Da área de Pé da Pedreira, a variedade mais importante é o Moca Creme. Pode-se distinguir três variedades do Moca Creme:

- ❖ Moca creme de grão fino – calcário de tonalidade bege, aspeto oolítico, apresentando calciclásticos e bioclastos finos alinhados, sendo principalmente utilizados como revestimentos interiores.
- ❖ Moca creme de grão médio – calcário com tonalidade beje, grosseiramente calciclástico, abundantemente bioclástico. Utilizado preferencialmente como revestimentos interiores.
- ❖ Moca creme de grão grosso – Calcário branco acastanhado, grosseiramente calciclástico e abundantemente bioclástico, sendo utilizado como revestimentos interiores (Abreu & Pereira, 1995).

É importante destacar ainda um pequeno núcleo a sul de Pé da Pedreira onde é explorado o Azul de Valverde que data do Jurássico Superior (Moura, 2007). Esta variedade é caracterizada por apresentar uma cor cinzenta azulada com pequenas manchas dispersas de tonalidade mais clara e elementos grosseiros, calciclásticos e pouco bioclástico, sendo utilizado como revestimentos de paredes e pavimentos preferencialmente interiores (Moura *et al.*, 2015).

Relativamente ao Semi-Rijo, existem três variedades distintas:

- ❖ Semi-Rijo de Cabeça Veada – As camadas exploradas integram-se na Unidade dos Calcários Micríticos da Serra de Aire do Maciço Calcário Estremenho. Datam do Bato-niano Médio (Jurássico Médio). É essencialmente um calcário de cor creme a creme clara, predominantemente de grão fino a médio, por vezes com algumas pontuações acas-

tanhadas, essencialmente calciclástico, com bioclastos e oólitos e cimento esparfítico. Esta rocha é preferencialmente utilizada em cantaria e revestimentos interiores.

- ❖ Semi-Rijo do Codaçal - As camadas exploradas inserem-se na Formação Valverde, e datam do Batoniano (Jurássico Médio). É um calcário de cor creme clara, fundamentalmente calciclástica e oolítica, com cimento micrítico e esparite rara (Moura *et al.*, 2015).
- ❖ Semi-Rijo de Arrimal – É um calcário branco, de calciclástico a oolítico, pouco bioclástico que é utilizado em cantarias e em revestimentos preferencialmente interiores (Abreu & Pereira, 1995).

A variedade Creme Moleanos insere-se na formação Moleanos e data do Caloviano (Jurássico Médio). É um calcário branco acastanhado, grosseiramente calciclástico, pouco oolítico, abundantemente bioclástico. Esta rocha é recomendada em pavimentos de preferência interiores e em cantarias (Moura *et al.*, 2015).

Já a variedade designada de Creme Fátima, integra-se na Unidade da Serra de Aire e data do Batoniano (Jurássico Médio). Consiste num calcário micrítico com oncólitos (Moura & Lopes Velho, 2011).

É ainda de destacar a variedade Brecha de Santo António sendo que as camadas produtivas pertencem à Formação Valverde, de idade Batoniana Inferior a Média (Jurássico médio), fazendo parte do MCE, situado na Orla Meso-Cenozóica Ocidental. Consiste fundamentalmente num calcário cinzento a castanho claro com manchas douradas e com zonas recristalizadas, de aspeto brechóide e tectonizado. Esta rocha é essencialmente utilizada em revestimentos interiores (Moura *et al.*, 2015).

Em relação à variedade comercial Alpinina, as camadas produtivas pertencem à Formação Valverde, de idade Batoniana (Jurássico Médio), integrando-se no MCE. É um calcário de cor bege e grão fino, com estilólitos e finos veios calcíticos e ferruginosos, tectonizado e intensamente recristalizado, sendo utilizado em revestimentos interiores e exteriores e ainda em pavimentos interiores (Moura *et al.*, 2015).

## 2.2 Composição Química dos Calcários

É comum observar-se variações laterais e verticais da litologia, nas rochas calcárias incluindo passagens de calcários calcíticos (contendo 90% ou mais de calcite) ou dolomíticos (compostos por 50% ou mais de calcite, não ultrapassando os 90%) para calcários siliclásticos (Moura, 2007).

A tabela 2.1 apresenta os valores médios, máximos e mínimos (em percentagem) dos elementos maiores e menores presentes nos calcários ornamentais de Portugal. Nesta tabela, os calcários microcristalinos caracterizam-se por serem constituídos predominantemente por um cimento espatizado de granulado microscópico, e os calcários subcristalinos por serem maioritariamente compostos por um cimento micrítico, por vezes parcialmente espatizado. Ao observar-se a tabela 2.1, pode-se inferir que o elemento químico predominante é o cálcio, o qual encontra-se presente sob a forma de carbonato, dado o predomínio de calcite, mineral essencial e somente excedido pela dolomite numa das rochas analisadas. Com base nos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que a composição química destas rochas confirma a pureza das rochas calcárias portuguesas, esta mesma característica atribui-lhes aptidões para serem aplicadas não só como rochas ornamentais mas também em diversas indústrias (Moura, 2007).

**Tabela 2.1** - Composição química média dos calcários portugueses. Fonte: Moura, 2007.

	Calcários microcristalinos			Calcários comuns (subcristalinos)		
	(11 amostras)			(26 amostras)		
	$\bar{x}$	Max	Min	$\bar{x}$	Max	Min
SiO <sub>2</sub> %	0,44	1,59	0,09	0,47	2,77	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,31	0,48	0,00	0,42	1,55	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total %	0,08	0,37	0,02	0,15	0,60	0,03
MnO %	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00
CaO %	54,94	55,86	53,02	53,34	55,91	37,35
MgO %	0,52	1,29	0,12	1,56	15,60	0,00
Na <sub>2</sub> O %	0,06	1,18	0,02	0,11	0,59	0,02
K <sub>2</sub> O %	0,04	0,07	0,02	0,06	0,18	0,00
TiO <sub>2</sub> %	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00
P. rubro %	43,44	44,07	42,86	43,66	46,05	41,87

## 2.3 Métodos de Extração e Transformação

### 2.3.1 Extração

O sector da pedra natural abrange a extração e a transformação de pedra para fins ornamentais ou industriais. Existem portanto dois subsectores, o das rochas ornamentais e o das rochas industriais. O subsector das rochas ornamentais engloba empresas extrativas e/ou transformadoras de mármore e outras rochas carbonatadas, granitos e rochas similares e ardósias e xistos ardosíferos para fins ornamentais. Neste subsector, as empresas que se dedicam exclusivamente à transformação convertem os blocos extraídos das pedreiras em elementos destinados por exemplo a pavimentos, revestimentos, painéis decorativos, mobiliário, arte funerária, colunas, balaustres e tampos. Já o sector industrial abrange empresas que se dedicam à extração e transformação, principalmente de calcários e granitos, que se destinam ao sector da construção bem como aos sectores agroalimentar, sidero-metalúrgico e químico (INETI - DMTP, 2001).

A extração de pedras naturais é realizada em locais designados de pedreiras que consistem basicamente num conjunto formado por uma massa mineral em exploração, instalações essenciais à sua lavra (extração), depósitos das substâncias extraídas, desperdícios e terras removidas e anexos (instalações auxiliares de apoio à exploração e aos trabalhadores), (Moura, 2007).

As pedreiras onde são exploradas rochas para fins ornamentais podem ser caracterizadas de acordo com a sua localização geomorfológica, forma e método de desmonte. Existe portanto três tipos de exploração:

- ❖ Céu aberto – desenvolvida em flanco de encosta (a rocha é explorada na encosta de um monte, formando-se degraus que vão avançando no sentido descendente, isto é, primeiramente explora-se a rocha nos degraus superiores e posteriormente nos inferiores) ou em poço (criam-se patamares de exploração que vão sendo cada vez menores, formando deste modo um género de pirâmide invertida à medida que se avança em profundidade).
- ❖ Subterrâneo - desenvolvida em flanco de encosta ou em profundidade, recorrendo geralmente ao método de câmaras e pilares que consiste fundamentalmente no desmonte da rocha, deixando *in situ* certas frações isoladas de rocha da jazida, as quais constituem pilares que exercem a função de suporte do terreno sobrejacente em toda a área interessada pela escavação.
- ❖ Misto - desmonte em flanco de encosta ou poço, incluindo portanto exploração a céu aberto (escavações tridimensionais com desenvolvimento em degraus) e exploração subterrânea (desmonte por câmaras e pilares), (Moura, 2007).

O ciclo normal de operações de uma pedreira para rochas ornamentais inclui as etapas, (Moura, 2007):

### Fase de Preparação

- **Decapagem** - Remover o solo (terras vegetais e de cobertura) superficial (desmatagem) que cobre a massa mineral, de forma a ter-se acesso à mesma;
- **Acerto da Superfície** - consiste no nivelamento de modo a criar um piso de trabalho regular. No caso da exploração de mármore, consiste no desmonte de lapiás (consiste basicamente no desmonte de rocha sem valor comercial, geralmente carsificada, permitindo pôr a descoberto o piso a explorar);
- **Abertura de Caixas e Canais** - a abertura de uma caixa permite criar quatro faces livres a partir das quais se pode desenvolver canais.

### Fase de Desmonte

- **Perfuração** - realização de furos verticais e horizontais que delimitam os blocos a explorar e por onde passará o fio diamantado;
- **Corte** - corte de faces para individualizar talhadas. A sequência normal dos cortes em bancada é: 1) corte de levante; 2) corte vertical lateral; 3) corte vertical posterior;
- **Derrube** - as talhadas de rocha após individualizadas são posteriormente derrubadas para cima de uma “cama” feita com pneus, material fragmentado, escombros, etc.;
- **Esquartejamento** - divisão da talhada derrubada de rocha em blocos de dimensões transportáveis.

### Fase de Remoção e Transporte (estéril e minério)

- **Remoção de Blocos comerciais** - os blocos com dimensões comerciais são carregados e transportados para o parque de blocos da pedreira;
- **Remoção de Escombros** - escombros são carregados e transportados para a escombreira.

São várias as técnicas de desmonte, sendo selecionadas consoante as características das rochas a explorar como a resistência à compressão, dureza, porosidade e a abrasividade, isto é, se as rochas apresentam na sua constituição uma maior ou menor quantidade de sílica, sendo este um dos fatores mais importantes. Existem outros fatores a ter em conta como os ritmos de produção e o grau de mecanização. Em qualquer exploração de rochas ornamentais devem coexistir várias técnicas de corte, sendo habitual que existam pelo menos duas alternativas.

Atualmente, o fio diamantado é a técnica mais utilizada, possibilitando o corte de rochas duras e abrasivas, bem como um aumento significativo das velocidades de corte aumentando consequentemente a produção, (INETI - DMTP, 2001).

A máquina de fio diamantado introduziu-se comercialmente nas pedreiras de mármore em Carrara, norte de Itália, e com os sucessivos melhoramentos, tornou-se num equipamento de corte em todas as direções (isto é, cortes verticais, horizontais e inclinados) com excelentes rendimentos (*in* Guerreiro, 2000). Esta máquina funciona sobre carris nos quais se desloca executando cortes horizontais verticais e oblíquos. A ferramenta cortante (fio diamantado) que equipa a máquina de fio diamantado é constituída por um cabo de aço onde se encontram enfiados anéis ou pérolas diamantadas devidamente intercaladas por espaçadores metálicos e molas. Neste processo a velocidade de corte é controlada e é utilizada água de refrigeração. Este mé-

todo exige o recurso a máquinas de perfuração para a introdução do fio diamantado. Esta tecnologia é utilizada na execução de cortes nas bancadas ou para esquadrear os blocos, (INETI - DMTP, 2001). Esta máquina continua ainda a ser amplamente utilizada na indústria de rochas ornamentais no entanto, tem sido notado a sua substituição em algumas operações devido ao aparecimento já no Séc. XXI de roçadoras da nova geração, munidas de cadeia de carboneto de tungsténio (widia) ou de diamante policristalino sintético (stratapax) e com capacidade de corte a seco. Esta possibilita, a execução de cortes horizontais e verticais, podendo ser aplicada, no desmante a céu aberto e em subterrâneo, tendo especial destaque, neste último, comparativamente à máquina de fio diamantado, permitindo efetuar os cortes verticais e horizontais que definem o contorno das galerias e as talhadas a desmontar.

As roçadoras são constituídas: pelo corpo principal onde está instalado o painel de controlo, motor elétrico e transmissão; o braço; os elementos de corte e um sistema de carris para nivelamento e movimentação durante o corte. Este equipamento é utilizado a céu-aberto sendo de grande utilidade nos abaixamentos de piso e nos cortes de levante e de talhadas no avanço de bancadas, assumindo ainda um papel imprescindível nas explorações subterrâneas, no avanço em galeria. O seu uso costuma estar associado a outras técnicas de corte como por exemplo o fio diamantado. A roçadora é uma tecnologia de corte relativamente segura, em comparação com a máquina de fio diamantado. A roçadora pode substituir o corte com fio diamantado, o que apresenta vantagens em termos de segurança, evitando, o elevado ruído característico da operação de perfuração (que é necessária à passagem do fio diamantado), efetuada com a perfuradora e os martelos pneumáticos, (Guerreiro, 2000). O principal inconveniente na utilização deste equipamento é o comprimento da lança que representa uma grande limitação.

Os explosivos são cada vez menos usados uma vez que a sua utilização pode induzir fracturação no maciço influenciando negativamente os rendimentos. Porém, os explosivos podem ser utilizados em zonas com material de baixo valor económico e em explorações de granitóides (INETI - DMTP, 2001).

### **2.3.2 Transformação**

As principais operações que intervêm no processo de transformação incluem a serragem, corte e polimento, e seleção e acabamento (INETI - DMTP, 2001).

A serragem consiste inicialmente numa fase de aparelhamento dos blocos com recurso a monofio ou monolâmina de forma a atribuir-lhes forma de paralelepípedos e remover defeitos estruturais. De seguida dá-se a transformação do bloco em chapa serrada com espessura consoante o fim pretendido. Nos calcários, a serragem é executada com engenhos de corte diamantado compostos por multilâminas, permitindo deste modo o corte simultâneo do bloco em diversas chapas com espessuras distintas previamente definidas. Este equipamento composto por

um sistema de refrigeração por injeção de água. Em calcários com inclusões siliciosas podem utilizar-se engenhos com adição de uma granalha de aço em substituição de areia siliciosa (Martins, 1999).

A fase seguinte do processo corresponde ao corte e polimento sendo que nestas fases os processos podem ser manuais, mecânicos ou automatizados, utilizando-se água em circuito fechado (INETI - DMTP, 2001).

A técnica de corte mais conhecida baseia-se em discos munidos de segmentos diamantados, existindo máquinas de monodisco (como por exemplo a cortadora de braços e a cortadora de ponte) e máquinas de multidisco, tendo estas últimas elevada produtividade. Na fase de corte as chapas são cortadas em peças como ladrilhos, mosaicos ou cantarias (INETI - DMTP, 2001).

Na fase de polimento usam-se polidoras de tapete, para chapa e mosaico, sendo compostas por uma bancada ao longo da qual desloca-se um tapete com dimensões variadas e no qual se desloca o produto a trabalhar. No polimento usam-se diferentes abrasivos de grãos de dimensões progressivamente decrescentes, sendo que a dimensão do grão com que se inicia este processo depende do material e das características da respetiva superfície. Os abrasivos são constituídos por resina de poliéster insaturada, partículas de carbonato de silicone de variadas dimensões, carbonato de cálcio, cloreto de sódio e óxidos corantes (INETI - DMTP, 2001).

Existem linhas de polimento de chapa e linhas integradas de produção de ladrilhos. A linha de polimento de chapa é equipada por um sistema de polimento contínuo e um sistema de descarga da chapa. Depois das chapas serem polidas estas podem ser expedidas ou podem ser posteriormente enviadas para execução do corte longitudinal e transversal com as medidas pretendidas. Após o corte de precisão efetua-se a biselagem e polimento dos topos (INETI - DMTP, 2001).

A linha de ladrilhos ou mosaicos, inicia-se com a produção de tiras com recurso a equipamentos de corte de discos diamantados. As extremidades irregulares das tiras são depois cortadas de forma a atribuir-lhes forma retangular e comprimentos fixos. As tiras podem ir posteriormente para a linha de polimento ou para uma rufadora que consiste num equipamento que divide uma tira em duas com igual espessura sendo enviadas posteriormente para a linha de polimento. De seguida, as tiras já transformadas em ladrilhos vão para um equipamento com mós diamantadas, denominado biseladora, de modo a corrigir as suas arestas (INETI - DMTP, 2001).

Por último, surgem as fases de seleção e acabamento. A fase de seleção consiste num processo fundamentalmente manual que tem como objetivo obter-se um produto final uniformizado (como por exemplo na tonalidade). A última fase do processo produtivo corresponde ao acabamento, que consiste na chanfragem das arestas e obturação de poros. Existem muitas empresas que executam trabalhos especiais por medida com recurso a equipamentos manuais (INETI - DMTP, 2001).

## 2.4 Resíduos Produzidos no Subsector das Rochas Ornamentais

O sector da pedra natural origina elevadas quantidades de resíduos, principalmente massa mineral rejeitada (sem valor comercial) e lamas, produzidos nos processos de extração e transformação.

Neste tipo de atividade é característico a produção de um grande volume de resíduos os quais são armazenados sob a forma de aterros geralmente designados por escombreliras (quando os resíduos são constituídos por partículas de espectro granulométrico largo e depositadas a seco) ou por barragens e bacias de lamas (quando os resíduos são partículas finas num meio aquoso, geralmente depositadas por sedimentação).

Estes resíduos são considerados como não perigosos e inertes, no entanto podem provocar acidentes ou impactes ambientais graves caso a sua deposição não seja controlada ou se for mal planificada (INETI - DMTP, 2001).

### 2.4.1 Resíduos Resultantes da Extração

Os resíduos produzidos durante a extração de rochas para fins ornamentais incluem fundamentalmente:

- ❖ Terras de cobertura;
- ❖ Massa mineral rejeitada;
- ❖ Poeiras;
- ❖ Lamas.

Antes da extração propriamente dita é necessário executar-se a decapagem processo que se baseia na remoção da vegetação e do solo que cobre a massa mineral que se pretende explorar, dando origem a resíduos (terras de cobertura). Estas terras devem ser armazenadas tanto quanto possível próximo do seu estado original de forma a poder-se reconstruir o terreno e flora de acordo com as medidas de recuperação paisagística. No entanto, por vezes, o seu armazenamento é negligenciado, sendo estas mesmas enviadas para escombreliras constituindo a sua base. Torna-se por isso importante a conservação das terras de cobertura necessária à recuperação paisagística de qualquer pedreira na sua fase final de vida (INETI - DMTP, 2001).

A extração de rocha para fins ornamentais dá origem a massa mineral rejeitada que corresponde essencialmente a fragmentos de rocha sem valor comercial, sendo que a quantidade e tipologia do estéril está diretamente ligada a condicionalismos geológicos (como o elevado grau de fracturação do maciço rochoso, para rochas ornamentais) e processos tecnológicos aplicados (por exemplo explosivos). No subsector das rochas ornamentais, o desenvolvimento das tecnologias de exploração e a diminuição da utilização de explosivos tem levado a uma cada

vez menor produção de resíduos, (INETI - DMTP, 2001).

No subsetor das rochas ornamentais, as poeiras são produzidas em várias fases de extração, nomeadamente, nas operações de perfuração, desmonte, carga, transporte e descarga do material.

Em relação às lamas, são compostas por uma mistura de água com partículas finas de rocha. Estas águas são sujeitas a decantação, ocorrendo a sedimentação das partículas finas formando lamas, as quais são posteriormente enviadas para as escombreyras. Na fase de extração estas lamas são produzidas aquando as operações de corte com recurso a fio diamantado e roçadora (INETI - DMTP, 2001).

## ***2.4.2 Resíduos Resultantes da Transformação***

Os resíduos produzidos durante a transformação de rochas para fins ornamentais incluem essencialmente massa mineral rejeitada, poeiras e lamas. Estes resíduos vão sendo acumulados junto às explorações ou são enviados para escombreyras e em certos casos as indústrias pagam a empresas para recolher e depositarem-nos noutras locais.

A massa mineral rejeitada é também produzida na fase de transformação da rocha ornamental, em particular nas operações de serragem, corte e acabamento. A transformação dos blocos em chapa exige que o bloco a serrar exiba certas características em termos de forma que nem sempre são verificadas. O ajuste dos blocos à máquina de serragem ou a remoção de partes da rocha que podem interferir ou mesmo impossibilitar esta operação, vai conseqüentemente originar um resíduo de massa mineral rejeitada, que posteriormente é enviada para a escombreyra. A operação de serragem também origina resíduos de pedra, em particular chapas que apresentem defeitos como por exemplo fracturação ou qualquer outra imperfeição ou ainda chapas que se partam por razões diversas, retirando deste modo, a possibilidade de aplicação ornamental. Caso a empresa transformadora for apenas de serrados, estes resíduos ou são enviados para as escombreyras ou são vendidos a empresas que lhes possam dar algum tipo de aplicação. Caso as empresas iniciem a sua produção do bloco e finalizando em ladrilhos, as chapas partidas são cortadas e as com defeito mas com possível recuperação são armazenadas para posterior tratamento, sendo que o que não for aproveitado é enviado para a escombreyra. Também as operações de corte e polimento originam resíduos de pedra, material com defeito (que pode ou não ser recuperado), e às extremidades da chapa serrada (sem qualquer tipo de recuperação pelo que o seu destino final é a escombreyra), (INETI - DMTP, 2001).

Já as operações de seleção e acabamento também originam este tipo de resíduo, quer material partido quer defeituoso cujo destino é semelhante aos resíduos resultantes das operações de corte e polimento, (INETI - DMTP, 2001).

No subsetor de rochas ornamentais, as poeiras são também um resíduo que é produzido sobretudo nos processos de polimento, acabamento e trabalhos especiais.

Relativamente às lamas, são resultantes da serragem, corte e polimento uma vez que estes processos se desenvolvem por via húmida, utilizando-se água, para arrefecimento dos elementos de corte, limpeza dos golpes e para evitar a formação de poeiras. Estas lamas são enviadas para a escombreira ou para terrenos alugados com custos económicos acrescidos (INETI - DMTP, 2001).

## 2.5 Lamas e o Ambiente

As lamas produzidas nas fases de extração e transformação, embora sejam consideradas resíduos inertes e não tóxicos, a sua deposição descontrolada na paisagem, provoca impactes paisagísticos significativos e constituem um grande encargo para as empresas (INETI - DMTP, 2001). Estas lamas são enviadas para escombreiras e têm vindo a atingir volumetrias consideráveis, ocupando grandes áreas. Um dos grandes problemas está associado ao facto que os aterros de lamas estão por vezes localizados em zonas ambientalmente sensíveis, ou seja, de RAN (Reserva Agrícola Nacional), REN (Reserva Ecológica Nacional), próximas de linhas de água e de zonas de património arquitetónico, e zonas de elevado declive. O aumento de aterros de lamas que se tem assistido nos últimos anos, tem originado graves problemas ambientais tais como, (Oliveira, 2005):

- ❖ Destruição de solo agrícola e florestal;
- ❖ Alteração das condições de drenagem do solo;
- ❖ Contaminação de linhas de água superficiais e subterrâneas;
- ❖ Poluição do ar;
- ❖ Modificação e destruição da paisagem natural;
- ❖ Impacte visual.

Em relação ao solo, os impactes ocorrem a partir do momento em que estas lamas aí são depositadas, destruindo deste modo a matéria orgânica, o solo com todas as suas características físicas, químicas e bióticas bem como eventuais culturas, matos, arvoredos, etc. destruindo deste modo a vegetação, fauna e flora existente na área.

As lamas podem também alterar as características das águas superficiais e subterrâneas e provocar eventual contaminação através da solubilização das lamas ou através do seu arraste por suspensão.

Estes aterros de lamas alteram também profundamente a paisagem prejudicando-a do ponto de vista estético e visual. Este impacte é agravado quando estes aterros se localizam próximo

de elementos e conjuntos construídos ou naturais com interesse histórico, cultural, arquitetónico ou científico.

Embora não exista ainda uma solução definitiva para estas lamas, têm vindo a ser desenvolvidos esforços para a resolução deste problema, destacando como alternativas a valorização e deposição controlada destes resíduos (Oliveira, 2005).

Atualmente as lamas provenientes das operações de serragem, corte e polimento das rochas já são submetidas a tratamentos apropriados que permitem a separação dos materiais sólidos e líquidos. Para tal, utiliza-se um sistema de decantação e prensagem de lamas que possibilita a redução do volume de resíduos. As lamas produzidas nos processos de serragem corte e polimento das rochas, são enviadas para um decantador onde se efetua a remoção das partículas sólidas por sedimentação, recorrendo a floculantes. A água é de seguida reintroduzida no circuito das máquinas enquanto as lamas vão para um filtro prensa, onde são comprimidas reduzindo assim o seu volume. No final as lamas apresentam um teor de humidade inferior a 25%, sendo enviadas posteriormente para a escombreira ou para aterro (INETI - DMTP, 2001).

## 2.6 Aproveitamento das Lamas

As lamas têm como destino final os aterros a céu-aberto, os quais constituem atualmente uma preocupação ambiental, em termos da qualidade do ar, impacte paisagístico, alteração das condições de drenagem superficial e permeabilidade do solo e do coberto vegetal que leva à redução da atividade agrícola, etc.

Em Portugal e no estrangeiro, têm vindo a ser feitos estudos a respeito da possibilidade do aproveitamento industrial das lamas resultantes dos processos de serragem e polimento de rochas ornamentais.

Neste subcapítulo descreve-se de um modo resumido, um trabalho desenvolvido por (Martins, 1998). Nesta investigação fez-se o levantamento das fábricas nas zonas de Estremoz, Borba, Vila Viçosa e Alandroal. Foi realizado um questionário de maneira a quantificar a produção de lamas nesta zona e determinar os problemas causados pela acumulação destes mesmos resíduos. Foram recolhidas amostras provenientes de diferentes tipos de mármore, tendo sido executados ensaios laboratoriais de modo a fazer-se uma caracterização físico-química destes resíduos. As amostras analisadas foram colhidas diretamente dos resíduos provenientes da serragem de blocos de mármore, tendo sido ainda analisada uma amostra composta constituída por sub-amostras recolhidas em tanques de decantação (Martins, 1998). Após efetuados todos os estudos, os materiais obtidos foram testados em diferentes indústrias, tais como:

- ❖ **Na indústria dos mármore compactos para pavimentos e revestimentos** – substituiu-se integralmente o calcário moído tradicionalmente usado no fabrico de blocos pe-

las lamas de mistura. Verificou-se que na serragem dos blocos e polimentos das superfícies as peças com incorporação das lamas apresentavam uma estrutura semelhante à das peças tradicionais com perfeita ligação pedra-massa, sem rugosidade nas superfícies polidas e com brilho apreciável. No entanto, o pó comercializado tem de estar muito seco, caso contrário as peças podem vir a possuir porosidades bastante elevadas. Admite-se, assim, que a sua comercialização só é viável se existir a possibilidade de colocar-se estas lamas completamente secas a um custo inferior ao do calcário moído comercializado.

- ❖ **Aterros e selagem de lixeiras** – Visto que no estudo realizado concluiu-se que as lamas possuíam uma baixa permeabilidade, equivalente a um solo siltoso. Estas permeabilidades em associação às características de não plasticidade da lama, torna-a uma potencial matéria-prima para aterros e selagem de lixeiras.
- ❖ **Na indústria cerâmica em pastas e peças de faiança** – substituindo-se integralmente o carbonato de cálcio pelas lamas, visto que apresentam composições químicas bastante semelhantes podendo assim funcionar como fundente numa pasta de faiança e como desengordurante, reduzindo a plasticidade e a contração e auxiliando a secagem no molde e fora do mesmo;
- ❖ **Na indústria do papel** - realizaram-se ensaios para o fabrico de papel de impressão e escrita em que as matérias-primas minerais caulino/carbonato de cálcio usadas como *filler* foram substituídas pelas lamas em percentagens de 10, 20 e 30%, verificando-se que as propriedades mecânicas do papel estavam dentro dos parâmetros exigidos pela indústria, considerando-se, portanto, de boa qualidade as folhas de papel fabricadas com as lamas (Martins, 1998).

A indústria de produção de cimento é também um setor bastante apelativo, visto que, caso haja possibilidade de aplicar lamas na sua produção, esta indústria iria consumir grande volume deste resíduo como matéria-prima, sem que haja necessidade prévia de grandes tratamentos ao resíduo, (Machado, 2012). Em termos de produção de cimento a nível nacional, temos como referência a Secil, e a Cimpor. Estas companhias consomem anualmente aproximadamente 12 milhões de toneladas de matéria-prima, sendo que 10 milhões são calcário (Soares, 1997). Na produção de cimentos, 3.5% da matéria de natureza calcária utilizada, provém das lamas obtidas no subsector das rochas ornamentais, devido à coincidência da natureza carbonatada destas Lamas com a matéria-prima principal usada na produção de cimento (calcário). Verificou-se a possibilidade técnica para a obtenção de clínquer de cimento portland a partir de Lamas de origem calcária como matéria-prima principal (Soares, 1997). Assim, devido ao facto que estas lamas apresentam composições químicas semelhantes aos *fillers* comercializados, a sua utilização poderá vir a ser uma solução ao *filler* na produção de cimentos.

Também são referidas aplicações das lamas como *filler* na indústria química, adubos e pesticidas, em obras rodoviárias, *filler* de misturas betuminosas, aterros sanitários, selagem de lixei-

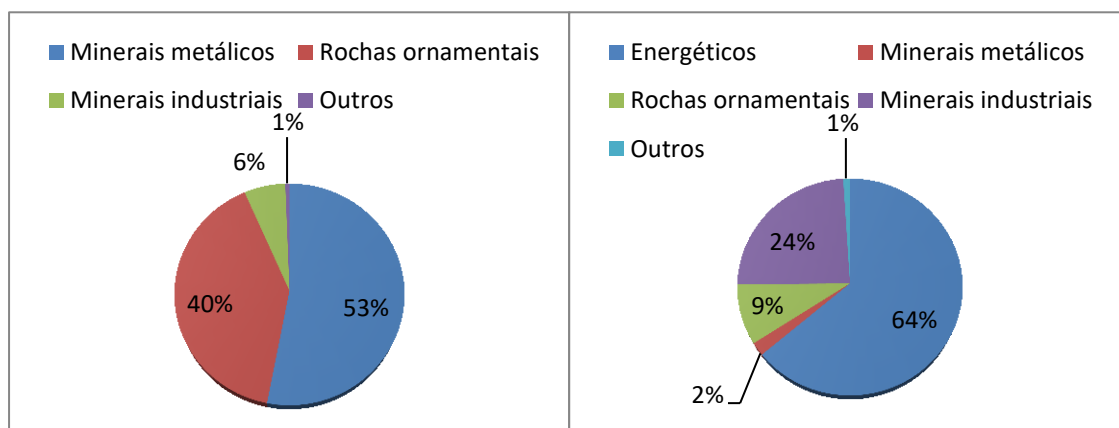
ras e fertilizante agrícola. Também estão em estudo aplicações para o tratamento de águas para consumo humano, (Gabinete de Apoio Ambiental ao Empresário, 1996).

## 2.7 Análise de Mercado

Neste subcapítulo, é abordado o estado de mercado, entre janeiro e junho de 2015, de maneira a compreender a importância da valorização das rochas calcárias e respetivos resíduos produzidos, provenientes da indústria extrativa e de transformação no subsetor das rochas ornamentais.

Segundo os últimos dados disponibilizados pela Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), relativamente ao período de janeiro a junho de 2015, o valor total das substâncias minerais que saíram de Portugal é de 467,109 milhões de euros, dos quais 53,1% correspondem aos minérios metálicos, 40,4% correspondem às rochas ornamentais), e 6,0% aos minerais industriais (argila, caulino, sal e outros minerais industriais), (figura 2.2).

Em relação ao valor total das substâncias minerais que entraram em Portugal neste mesmo período, segundo a mesma fonte, verifica-se um total de 221,603 milhões de euros, dos quais 63,9% dizem respeito aos minerais energéticos, 2,2% aos minérios metálicos, 9,2% às rochas ornamentais, e 24,2% aos minerais industriais, (figura 2.3).

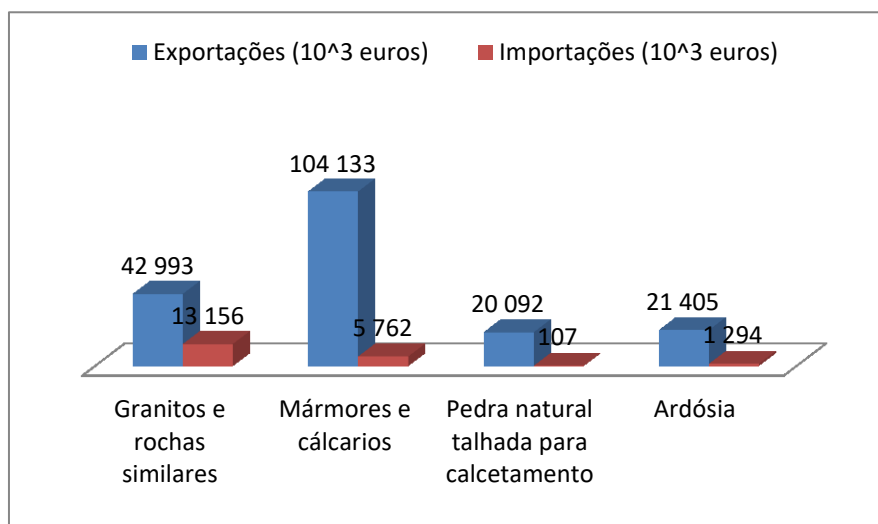


**Figura 2.2** - Exportações em Portugal entre janeiro e junho de 2015. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG).

**Figura 2.3** - Importações em Portugal entre janeiro e junho de 2015. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG).

Abordando o subsetor das rochas ornamentais, segundo o DGEG, entre janeiro e junho de 2015, foram exportados um total de 870.423 toneladas de rochas para fins ornamentais, num valor de 188,624 milhões de euros, dos quais 232.893 toneladas (42,993 milhões de euros) dizem respeito a granitos e rochas similares, 401.705 toneladas (104,133 milhões de euros) aos mármore e calcários, 210.051 toneladas (20,092 milhões de euros) às pedras naturais

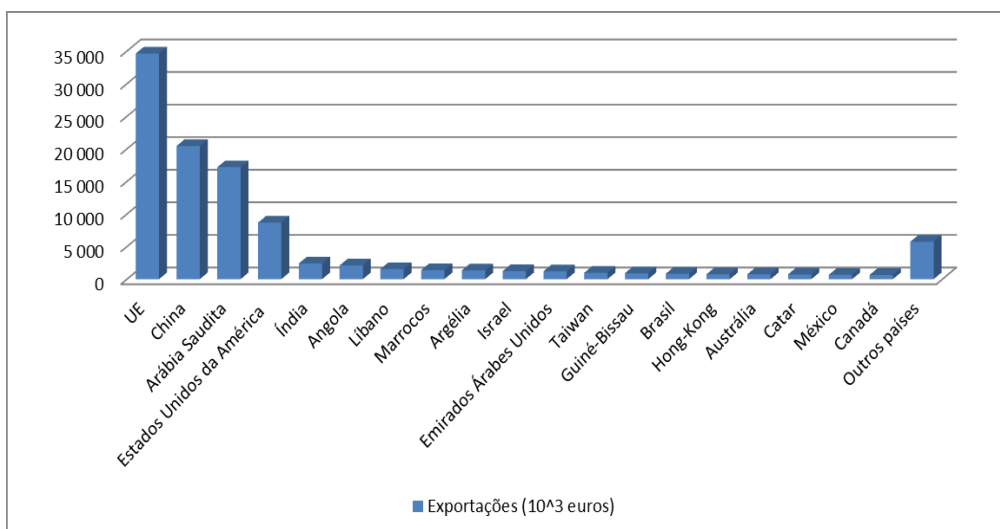
talhadas para calcetamento, e 25.773 toneladas (21,405 milhões de euros) a ardósias. Ainda relativo a este subsetor, neste mesmo período, foram importadas 66.218 toneladas de rochas para fins ornamentais, num valor de 20,319 milhões de euros, dos quais 52.039 toneladas (13,156 milhões de euros) dizem respeito a granitos e rochas similares, 11.620 toneladas (5,762 milhões de euros) a mármore e calcários, 258 toneladas (107.000 euros) às pedras naturais talhadas para calcetamento, e 2.300 toneladas (1,294 milhões de euros) a ardósias, (figura 2.4).



**Figura 2.4** – Valor total das exportações e importações em Portugal referente ao subsetor das rochas ornamentais. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG).

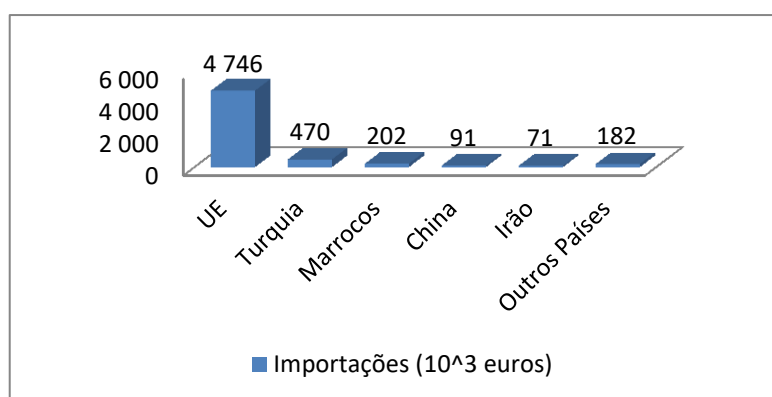
Ao efetuar-se uma análise destes dados estatísticos, representados no gráfico da figura 2.4, verifica-se que no subsetor das rochas ornamentais, os mármore e calcários são os líderes das exportações nacionais comparativamente aos restantes. Constata-se ainda que no subsetor de rochas ornamentais, as exportações são muito superiores às importações, facto que se evidencia tanto nos mármore e calcários para fins ornamentais, como nos restantes (granitos e rochas similares, ardósias e pedra natural talhada para calcetamento), representado portanto uma grande fonte de rendimento nacional.

Ainda segundo a mesma fonte, verifica-se que o principal destino das exportações dos mármore e calcários utilizados para fins ornamentais, entre janeiro e junho de 2015, é para países da união europeia, sendo que foram exportados 71.577 toneladas num valor total de 34,628 milhões de euros, especialmente França para onde se exportou 24.049 toneladas (11,532 milhões de euros), Reino Unido (10.735 toneladas num valor de 6,509 milhões de euros) e Espanha (11.385 toneladas num valor de 3,843 milhões de euros). Para além da união europeia, os principais destinos das exportações de mármore e calcários ornamentais incluem a China (219.323 toneladas correspondendo a um valor de 20,423 milhões de euros), Arábia Saudita (39.402 toneladas num valor de 17,174 milhões de euros) e Estados Unidos da América (9.321 toneladas num valor de 8,670 milhões de euros), (figura 2.5).



**Figura 2.5** – Principais destinos das exportações dos mármore e calcários ornamentais nacionais.  
 Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG).

Segundo ainda os dados fornecidos pela DGEG, entre os meses de janeiro e junho de 2015 (*in* Boletim de minas, 2015), Portugal importou calcários e mármore ornamentais provenientes principalmente da União Europeia, sobretudo Espanha (3.461 toneladas num valor de 2,138 milhões de euros), Itália (2.572 toneladas num valor de 1,774 milhões de euros) e França (1064 toneladas no valor de 372.000 euros). Fora da união europeia, é de destacar ainda a Turquia (2.092 toneladas no valor de 470.000 euros), e Marrocos (927 toneladas num valor de 202.000 euros), (figura 2.6).



**Figura 2.6** - Importações de mármore e calcários ornamentais por países de origem. Fonte: Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG).

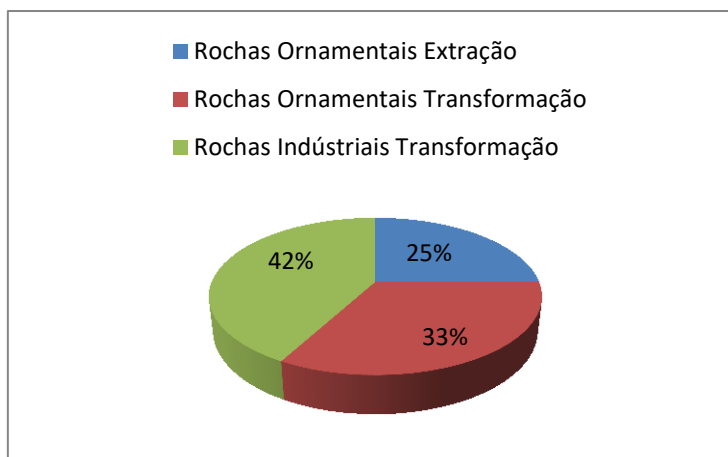
Relativamente aos resíduos pastosos ou lamas, produzidos no setor da pedra natural, estima-se que em 1998 terão sido produzidos nos subsectores das rochas ornamentais e industriais, um total de 1.042.284 toneladas/ano de resíduos pastosos (lamas), em particular, no subsector

das rochas ornamentais foram produzidas 607.079 toneladas/ano e no subsetor das rochas industriais foram gerados 435.205 toneladas/ano. Na tabela 2.2 apresentam-se as estimativas dos resíduos pastosos produzidos anualmente em cada um dos subsetores.

**Tabela 2.2** – Estimativas de resíduos pastosos gerados anualmente do setor da pedra natural. Fonte: (INETI - DMTP, 2001)

Subsetor	Fases	Resíduos Pastosos (t/ano)	Total (t/ano)
Rochas Ornamentais	Extração	259.696	607.079
	Transformação	347.383	
Rochas Industriais	Extração	-	435.205
	Transformação	435.205	
<b>Total (t/ano)</b>			<b>1.042.284</b>

No gráfico da figura 2.7 estão ilustradas as distribuições percentuais dos resíduos pastosos (lamas) produzidos por subsetor. Dos resíduos pastosos (lamas) produzidos, sobressai o sub-setor das rochas ornamentais que gera 58% da totalidade das lamas produzidas pelo setor da pedra natural.



**Figura 2.7** – Distribuição percentual dos resíduos pastosos ou lamas, por subsetor. Fonte: (INETI - DMTP, 2001).



### 3 Caso de Estudo

No subsetor das rochas ornamentais, a produção de enormes quantidades de resíduos sobretudo massa mineral rejeitada e lamas durante as operações de extração e transformação, torna cada vez mais evidente a necessidade das empresas se debruçarem sobre medidas que levem à redução da geração de resíduos (executando-se auditorias de modo a identificar as operações menos eficientes, procurando opções mais vantajosas para eliminar estas ineficiências). Caso não seja possível, as empresas devem equacionar a possibilidade de reutilizar ou reciclar estes mesmos resíduos, de modo a que haja maiores benefícios ambientais e económicos para as empresas.

Pelos motivos anteriormente referidos, torna-se muito importante o aproveitamento destes mesmos resíduos, em particular das lamas carbonatadas produzidas em pedreiras que extraem essencialmente rochas carbonatadas e nas empresas que procedem ao tratamento dos blocos que aí são explorados.

Este estudo pretende averiguar a viabilidade da incorporação destas lamas carbonatadas provenientes da indústria de rochas ornamentais, na cerâmica, possibilitando assim a redução da quantidade deste resíduo e dos impactos ambientais e paisagísticos, contribuindo assim para maiores benefícios económicos para as empresas.

### 3.1 Enquadramento Geográfico

As lamas carbonatadas utilizadas nesta investigação, são provenientes da unidade industrial da empresa “JULIPEDRA, Lda – The Portuguese Limestone”, localizada no centro do país, bem no coração do Maciço Calcário Estremenho, de onde é extraída toda a matéria-prima.

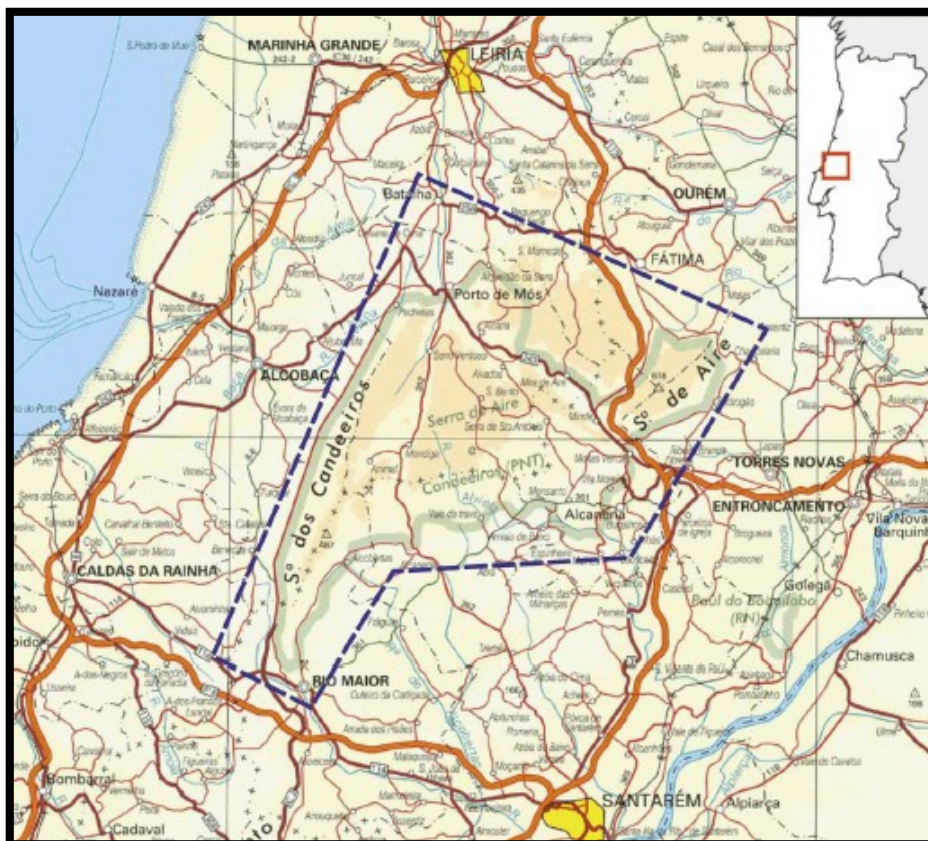
Esta unidade fabril com coordenadas 39°26'0.28"N e 8°56'37.71"W, dedica-se às operações de serragem, corte, polimento e acabamento dos blocos de rocha calcária extraídos das pedreiras, e ocupa uma área de 20.000 m<sup>2</sup>, dos quais 7.000 são cobertos, estando equipada com as condições necessárias para a produção de rochas ornamentais, (figura 3.1).

Em 1981 foi oficialmente criada a JULIPEDRA, Lda. empresa que atualmente se dedica à extração e especialmente transformação de rochas ornamentais, nomeadamente calcários. Esta empresa conta com duas pedreiras próprias onde são extraídas as variedades comerciais Branco Valongo, Branco Fossil e Creme Brilhante (Julipedra - The Portuguese Limestone). Para além da exploração destas variedades comerciais, esta empresa dedica-se ainda à beneficiação de outras variedades de calcários para fins ornamentais, provenientes especialmente do MCE, como são exemplo: Creme Moleanos, Brecha de Sto. António, Cabeça de Veada, Moca Creme, Azul Valverde, Semi-Rijo do Arrimal, Creme Fátima, Ataija Creme e Ataija Azul.



**Figura 3.1** - Portugal continental à esquerda e à direita observa-se a localização da unidade fabril da empresa “JULIPEDRA, Lda – The Portuguese Limestone”. Fonte: <https://www.google.pt/maps/@39.4334161,-8.9459967,592m/data=!3m1!1e3>

O Maciço Calcário Estremenho (MCE), cujo limite encontra-se representado na figura 3.2, localiza-se na região central de Portugal, enquadrado pelas cidades de Leiria, Alcobaça, Rio Maior, Torres Novas e Ourém. Corresponde a uma unidade morfoestrutural do território português que se individualiza das regiões circundantes pelas suas peculiaridades geológicas e geomorfológicas, (Carvalho, 2013).



**Figura 3.2** – Enquadramento no território nacional do MCE, traçado a azul. (Fonte: Carvalho, 2013).

No final dos anos 70 do século XX, a baixa produtividade económica associada às atividades tradicionais do MCE sofreu uma grande mudança, com o começo da exploração de calcários para fins ornamentais. Atualmente, esta atividade constitui um dos mais importantes fatores de desenvolvimento económico e social da região, com repercussão a nível nacional.

## 3.2 Enquadramento Geológico

O primeiro estudo realizado de forma global relativo ao Maciço Calcário Estremenho foi efetuado por (Martins, 1949), na qual são mencionados aspetos de domínio geológico, em particular da estruturação tectónica deste Maciço.

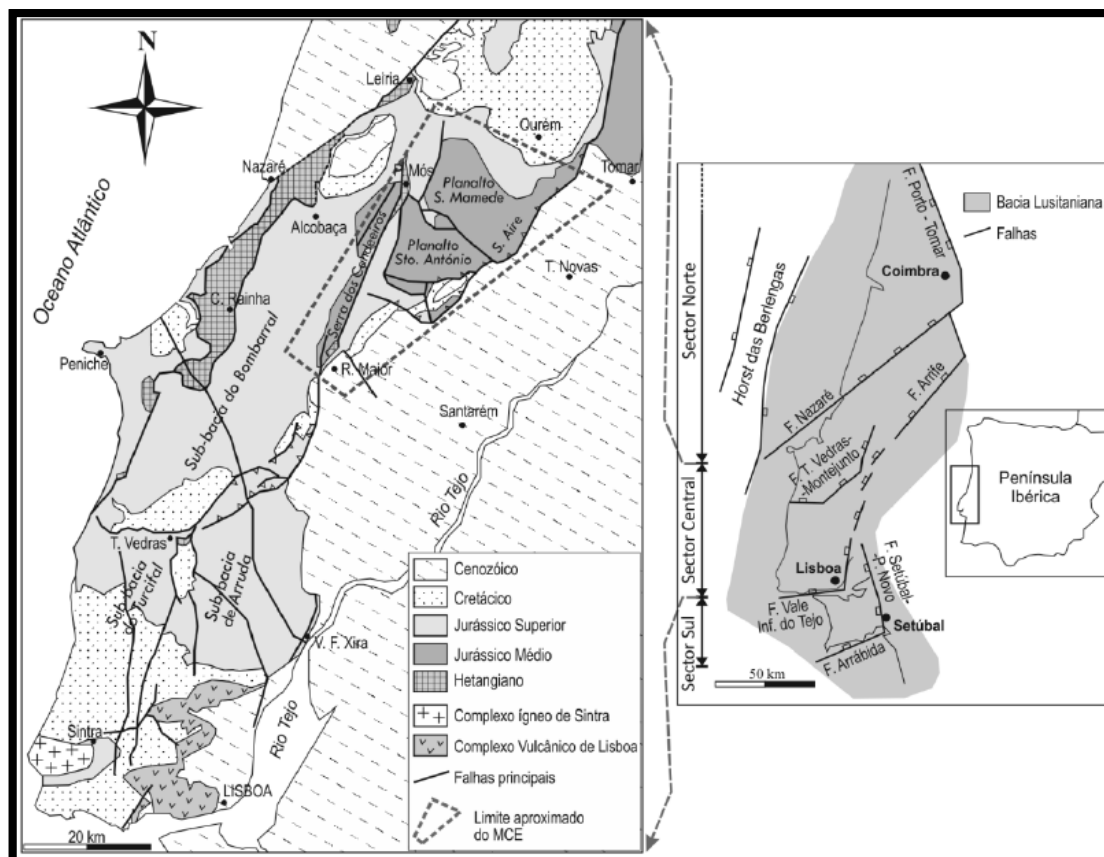
Posteriormente os trabalhos geológicos efetuados na região do MCE, são relativos, especialmente, aos decorrentes na elaboração das cartas geológicas 27-A (Vila Nova de Ourém), 26-B (Alcobaça), 27-C (Torres Novas) e 26-D (Caldas da Rainha), cujas escalas são de 1/50000, e respetivas notícias explicativas. Em relação aos estudos das fácies carbonatadas, sua estratigrafia e outros aspetos particulares associados com a sua evolução geológica e paleoambiental destacam-se os trabalhos realizados por (Azerêdo, 1993) e (Azerêdo, 1998); (Henriques, 2000); (Azerêdo *et al.*, 2002); (Azerêdo *et al.*, 2003); (Figueiredo, 2009). No que diz respeito à caracterização estrutural e evolução tectónica da Bacia Lusitaniana, nos quais incidiu-se muito sobre a região do MCE, é importante referir os trabalhos de (Willis, 1988) e de (Kullberg, 2000). Também os trabalhos de (Ferreira *et al.*, 1988) e de (Rodrigues, 1991) foram bastante importantes em termos de caracterização geomorfológica do MCE. Relativamente aos aspetos hidrogeológicos, é de destacar os trabalhos de (Drogue & Almeida, 1984) e de (Crispim, 1995).

O MCE enquadra-se no contexto paleogeográfico da Orla Meso-Cenozóica Ocidental, sendo parte integrante da Bacia Lusitaniana (BL), particularmente da sub-bacia de Bombarral-Alcobaça (Figura 3.3). A BL localiza-se no bordo Oeste da microplaca Ibérica, e foi formada durante o Mesozoico, por efeito de episódios distensivos que levaram à abertura do oceano Atlântico. A BL corresponde a um *graben* alongado segundo a direção NNE-SSW, onde se depositaram sedimentos mesozoicos com cerca de 4 a 5 km de espessura total (Ribeiro *et al.*, 1979; Wilson, 1988).

Como se observa na figura 3.3, esta depressão tectónica é limitada por acidentes longitudinais herdados da orogenia varisca, incluindo a ocidente a falha do bordo Este do *horst* das Berlenegas; e a oriente, um sistema complexo de falhas escalonadas das quais destacam-se a Falha de Porto-Tomar, Falha do Arrife e Falha de Setúbal-Pinhal Novo, (Ribeiro *et al.*, 1979; Montenat *et al.*, 1988; Pinheiro *et al.*, 1996; Kullberg, 2000).

O MCE corresponde a uma unidade geomorfológica sobrelevada em relação às regiões circundantes devido a esforços tectónicos compressivos, de idade cenozoica, que levaram à reativação de acidentes tectónicos antigos que o compartimentam e delimitam segundo três direções preferenciais: NNE-SSW, NE-SW e WNW-ESE. O MCE é também afetado por dobramentos suaves, de fraca amplitude, e por uma rede de fracturação mais ou menos intensa que segue as três direções mencionadas (Carvalho *et al.*, 2012). Esta unidade geomorfológica, com forma trapezoidal, que ocupa uma área de 750 km<sup>2</sup>, é limitada a sudeste pela Bacia Terciária do Tejo, a nordeste pela Bacia de Ourém e a noroeste pela Bacia Bombarral Alcobaça (Carvalho, 2013).

A compartimentação tectónica atrás referida traduz-se por três regiões elevadas, nomeadamente a Serra dos Candeeiros, o Planalto de Santo António e o Planalto de São Mamede, separados por depressões segundo dois alinhamentos tectónicos principais, (Martins, 1949). Nas regiões mais elevadas afloram principalmente rochas do Jurássico Médio. Nas regiões deprimidas afloram sobretudo rochas do Jurássico Superior (Carvalho, 2012). Essas regiões correspondem ao alinhamento definido pela Depressão da Mendiga e sua continuação para norte, pela Depressão de Alqueidão e ao alinhamento definido pelas Depressão de Alvados e Depressão de Minde (Martins, 1949).



**Figura 3.3** - Enquadramento do MCE no setor central da BL. Subdivisões da BL segundo (Kullberg *et al.*, 2006) e geologia adaptada da Carta Geológica de Portugal à escala 1/1000000 (Carvalho *et al.*, 2011)

De acordo com o mapa geológico do MCE apresentado na figura 3.4, as rochas que afloram no MCE datam do Jurássico Inferior ao Cretácico, em particular do Hetangiano até ao Pliocénico, no entanto, a grande maioria da sua extensão é ocupada por formações que datam do Jurássico Médio e Superior.



No mapa da figura 3.4, estão representados todos os núcleos produtores de blocos de rochas ornamentais existentes nesta região. De todos, apenas 3 encontram-se inativos, nomeadamente o núcleo de Alcaria, Vale da Cruz, e o de Reguengo do Fetal. Ao analisar-se a figura 3.4, verifica-se que dos 22 núcleos de exploração referenciados, a maioria, está localizada sobre duas principais unidades litoestratigráficas (num total de 13 núcleos), em particular, 8 sobre os Calcários de Moleanos e 5 sobre os Calcários de Pé da Pedreira. Dos restantes núcleos, 2 exploram os Calcários de Codaçal, 4 exploram os Calcários Micríticos da Serra d'Aire e 3 exploram calcários da Formação de Montejunto (Carvalho *et. al.*, 2012).

Na tabela 3.1, apresentam-se algumas das principais variedades comerciais de calcários para fins ornamentais, que a Julipetra Lda, procede à sua beneficiação (serragem, corte e polimento). Nesta tabela, estão representados os núcleos de exploração onde se extraem estas variedades, bem como as unidades litoestratigráficas a que pertencem e respetiva idade.

**Tabela 3.1** – Variedades de Calcários que a Empresa Julipetra Beneficia. Fonte: (Carvalho *et. al.*, 2012).

<b>Variedade Explorada</b>	<b>Núcleo de Exploração</b>	<b>Unidade Litoestratigráfica</b>	<b>Idade</b>
Branco Valongo	-	Calcários do Vale da Serra	Bajociano (Jurássico Médio)
Moleanos	Moleanos	Calcários de Moleanos	Caloviano (Jurássico Médio)
Ataíja Creme	Ataíja		
Ataíja Azul	Ataíja		
Moca Creme	Pé de Pedreira	Calcários de Pé da Pedreira	Batoniano (Jurássico Médio)
Semi-Rijo	Cabeça de Veada		
Semi Rijo do Arrimal	Salgueiras		
Creme Fátima	Casal Farto		
Semi-Rijo do Codaçal	Codaçal	Calcários de Codaçal	Batoniano (Jurássico Médio)
Brecha de Sto. António	Moliana		
Alpinina	Alvados	Calcários Micríticos de Serra d'Aire	Batoniano (Jurássico Médio)
Azul Valverde	Covão Alto	Formação de Montejunto	Oxfordiano (Jurássico Superior)

### **Unidade Calcários do Vale da Serra**

Os Calcários de Vale da Serra, (Manuppella, 1998) e (Manuppella *et al.*, 2000) apresentam-se em bancadas de espessura reduzida, centimétrica a decimétrica, por vezes de caráter laminítico, e afloram numa grande mancha na região central e Sudoeste da Serra de Aire, no Planalto de Sto. António e também na região Sul da Serra dos Candeeiros.

Esta unidade data do Bajociano superior, e trata-se de um conjunto formado por calcários levemente argilosos ou margosos, amarelo-acinzentados, em bancadas decimétricas. Algumas bancadas de calcário contêm nódulos siliciosos, cujas primeiras ocorrências marcam a separação cartográfica entre esta e a unidade subjacente. Os calcários tornam-se progressivamente mais compactos para o topo, ocorrendo intercalações de calcários calciclásticos, por vezes dolomitizados (Manuppella, 1998) e (Manuppella *et al.*, 2000).

### **Unidade Calcários Moleanos**

Os afloramentos desta unidade distribuem-se no MCE em 3 grandes manchas. Uma no sopé da Serra dos Candeeiros, no troço setentrional, outra na vertente ocidental da mesma serra, no seu troço meridional, onde também ocupa parte do seu sopé, e a terceira na região de Fátima.

Esta unidade é constituída por corpos maciços de calcários calciclásticos mais ou menos grosseiros. É comum a ocorrência de laminações sedimentares variadas que se apresentam organizadas em feixes centimétricos a métricos (Azerêdo, 2007). A cor é creme mas, em profundidade, é comum a ocorrência de grandes massas de cor cinzenta azulada.

A esta unidade pertencem vários núcleos de exploração, nomeadamente o de Moleanos, Vale da Cruz, Casal do Rei, Ataíja, Casais de Sta. Teresa, Vale da Louceira, Moita do Poço e Boleiros (Carvalho *et al.*, 2012).

### **Unidade Calcários de Pé da Pedreira**

Os Calcários de Pé da Pedreira ou Membro Pé da Pedreira (Azerêdo, 2007) afloram em três manchas principais: em Pé da Pedreira, a norte de Alcanede; Em Reguengo do Fetal, a leste de Porto de Mós; Em Casal Farto, a sul de Fátima. Existem ainda outros dois afloramentos, de menor dimensão, que se localizam em Salgueiras, na região central da Serra dos Candeeiros, e em Cabeça Veada, numa estreita faixa orientada N-S.

Esta unidade é composta por calcários calciclásticos de granulometria fina a grosseira. O cimento que aglutina os elementos granulares é predominantemente esparfítico. Estes calcários apresentam cor creme e uma textura marcada por laminações sedimentares diversas, as quais são mais ou menos evidentes.

Sobre esta unidade existem vários núcleos de exploração: Pé da Pedreira, Cabeça Veada, Salgueiras, Casal Farto, Reguengo do Fecal (Carvalho *et al.*, 2012).

### **Unidade Calcários de Codaçal**

A unidade Calcários de Codaçal ou Membro de Codaçal, (Azerêdo, 2007) aflora numa única grande mancha que se estende segundo a direção NNW – SSE no Planalto de Santo António. Na sua região mais meridional, esta mancha alarga-se bastante (Figura 3.4).

Os calcários que constituem esta unidade datam do Batoniano inferior. Geralmente apresentam cor esbranquiçada a creme e granularidade fina a grosseira. Correspondem a *grainstones* e *mudstones* bioclásticos e oobiolásticos, mais ou menos pelóidicos, que localmente se apresentam dolomitizados.

Os núcleos de exploração existentes nesta unidade incluem o de Codaçal e de Moliana (Carvalho *et al.*, 2012).

### **Unidade Calcários Micríticos de Serra D’Aire**

Esta unidade litoestratigráfica também designada por Formação de Serra de Aire (Azerêdo, 2007), é a que aflora em maior extensão no MCE. É constituída maioritariamente por calcários micríticos. Estes correspondem a *mudstones* e *wackestones* oncolíticos com calciclóstos diversos de granulometria tendencialmente fina.

Os núcleos de exploração sobre esta unidade, incluem o de Alcária, Alvados, Alburitel, e o de Monsanto (Carvalho *et al.*, 2012).

### **Formação de Montejunto**

A Formação de Montejunto (Kullberg *et al.*, 2006) ou Camadas de Montejunto (Manupella *et al.*, 2006) data do Jurássico Superior (Oxfordiano médio a superior). É formada por calcários micríticos de cores cinzentas, mais ou menos oolíticos, pelóidicos e bioclásticos. No topo desta unidade surgem calcários argilosos. Esta formação aflora nas depressões de Alqueidão e Mendiça, na região de Fátima e ainda a Oeste da Serra dos Candeeiros, já na Depressão de Alcobaça, (Carvalho *et al.*, 2011).

Nesta formação existem os núcleos de exploração de Covão Alto, Cabeço da Viagem, e o de Covão do Milho (Carvalho *et al.*, 2012).

### 3.3 Caracterização Mineralógica da Argila Pura e Resíduo

A técnica utilizada para a determinação da composição mineralógica da argila e do resíduo foi a Difração de Raios X (DRX), tendo esta análise sido efetuada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, recorrendo ao difratómetro de Raios X da marca Philips X'Pert.

Esta técnica permite a identificação e semi-quantificação dos minerais presentes na amostra em estudo, sendo uma técnica de análise rápida, confiável e não destrutiva, (Gomes, 1988).

Um difratómetro consiste, resumidamente, num emissor de raio X, uma câmara onde a amostra em pó é inserida e um detetor que recebe os raios difratados. A técnica de ensaio baseia-se em fazer incidir um feixe de raio-X (com comprimento de onda conhecido) sobre a amostra. Quando este atinge os minerais, difrata e provoca reflexões com os seus ângulos característicos, obtendo-se assim um difratograma (Alberts *et al.*, 2002).

Na análise mineralógica por DRX, geralmente utiliza-se a radiação  $K\alpha Cu$ , monocromatizada por filtro de Ni ou por cristal e condições operacionais que compreendem: velocidade de rotação do goniómetro  $2^\circ/min.$ , velocidade do papel de registo 800 mm/h e ainda fatores de escala e de variável tempo ajustáveis consoante a sensibilidade pretendida para o registo gráfico (Gomes, 1988).

O aparelho utilizado na análise mineralógica das amostras de argila e resíduo, foi o Philips, composto por um gerador PW 1130/90, goniómetro 1050/70, com um microprocessador PW 1710 e registador Pm 8202 A.

Para identificar e efetuar a semi-quantificação dos minerais presentes nas amostras de argila cinzenta pura e resíduo, os difratogramas foram interpretados manualmente (Figura 3.5 e 3.6). Com base na interpretação dos difratogramas obtidos, é possível verificar que o resíduo é maioritariamente composto por calcite (C), contendo ainda alguma aragonite (A). Apesar de não ter sido possível identificar o primeiro pico (?) observado no gráfico da figura 3.5, acredita-se que o resíduo apresenta na sua constituição substâncias contaminantes que correspondem possivelmente a materiais de desgaste resultantes das operações de serragem, corte e polimento da indústria transformadora. Estes resultados são exatáveis uma vez que este resíduo provém essencialmente da serragem, corte e polimento de variedades de calcário como o Branco Valongo, Moleanos, Ataija Creme e Azul, Moca Creme, Semi-Rijo Arrimal, Semi-Rijo Codaçal, Creme Fátima, Brecha de Sto. António, Azul Valverde, entre outros, provenientes do MCE, sendo que a grande maioria destas variedades são predominantemente constituídas por calcite, tratando-se de calcários calcíticos, contendo 90% ou mais de calcite e menos de 10% de dolomite na sua constituição, à exceção da variedade Brecha de Sto. António que apresenta 28% de calcite e 72% de dolomite, sendo considerado um dolomito cálcico (Calcite: <50%;  $\geq 10\%$ ; Dolomite:  $\geq 50\%$ ; <10%), (Moura, 2007).

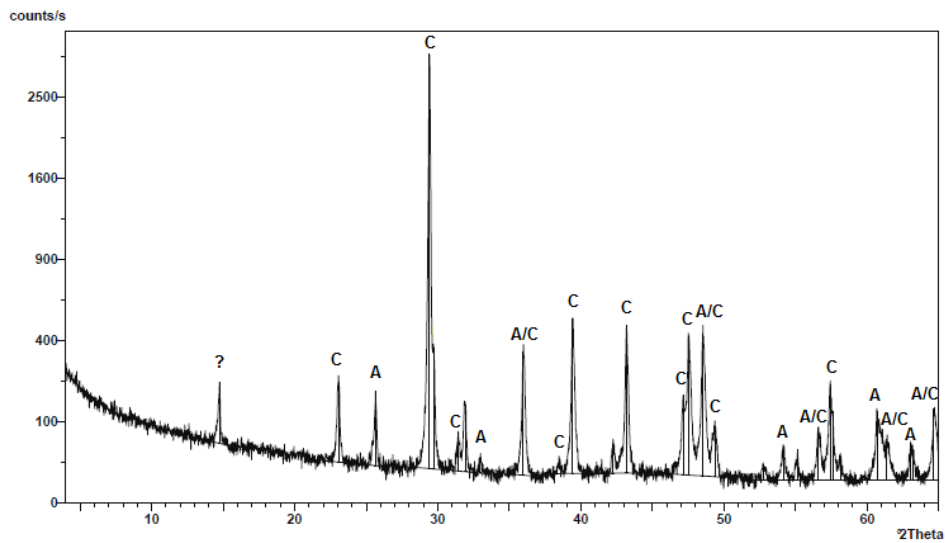


Figura 3.5 – Difratoograma do resíduo. C: Calcite; A: Aragonite.

A argila utilizada nesta investigação enquadra-se na formação das Argilas de Bustos, pertencentes ao Campaniano-Maestrichtiano (Cretácico Superior), fazendo parte da unidade “Arenitos e Argilas de Aveiro”. Nesta unidade, situam-se os barreiros onde é extraída a argila para fins cerâmicos (Telha e tijolo), (Galhano, 1999). O gráfico da figura 3.6 corresponde ao difratograma da argila. A mineralogia da argila (fração total) revelou como minerais não argilosos o quartzo (Qz) mais abundante, seguido de calcite (C), moscovite (M), e microclina (Mi) e no que se refere a minerais argilosos, a caulinite (K) como predominante.

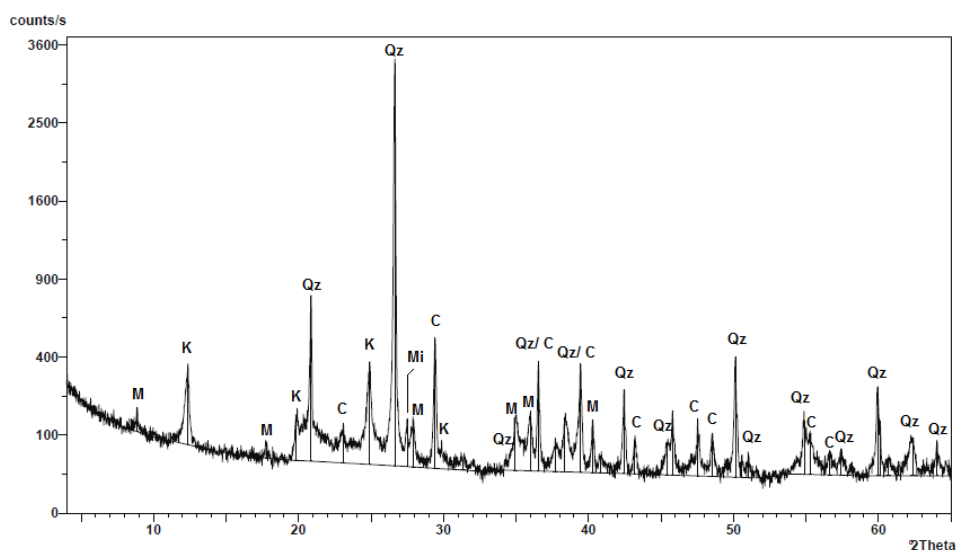


Figura 3.6 – Difratoograma da argila pura. M: Moscovite; K: Caulinite; Qz: Quartzo; C: Calcite; Mi: Microclina.

### 3.4 Caracterização Química da Argila Pura e Resíduo

As análises químicas fornecem informações valiosas para a caracterização, previsão e entendimento do comportamento dos materiais em determinadas aplicações. No entanto, estes dados e interpretações podem não ser suficientes se as características cristal químicas dos espécimes minerais presentes e suas quantidades relativas, não forem conhecidas, pelo que os resultados das análises químicas devem ser analisados juntamente com os resultados provenientes de outros métodos como a difração de raios X (Gomes, 1988).

Recorreu-se à técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), realizada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, para a análise química da argila cinzenta pura, utilizada nesta investigação, tendo o estudo focado sobre a fração inferior a 250 $\mu$ m. Já a análise química do resíduo foi realizada no laboratório do Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia, recorrendo ao microscópio eletrónico de varrimento, tendo-se focado o estudo igualmente sobre a fração inferior a 250 $\mu$ m.

Gomes (1988) refere que devido à simplicidade, rapidez e precisão, a FRX é uma técnica que tem vindo a ser cada vez mais utilizada na análise química de argilas e minerais argilosos. Esta técnica permite determinar de um modo rápido e cómodo, qualitativamente e quantitativamente, a composição das argilas, informação que deve ser complementada com os dados provenientes da difração de raios X. Atualmente, os equipamentos de fluorescência de raios X possibilitam a análise de todos os elementos químicos com números atómicos superiores a 9 em concentrações compreendidas entre 100% e poucos ppm. No entanto, existem algumas limitações de precisão ao Na e K, com números atómicos de 11 e 12 respetivamente.

Na realização da análise química por FRX, foi utilizado um conjunto Philips, constituído por um espectrómetro PW 1410/00, o qual dispõe de gerador PW 1732/10, "channel control" PW 1390 e registador PM 8203. A radiação utilizada for Cr K $\alpha$ , e as concentrações operacionais foram as seguintes: 25 mA, 45KV, contador de fluxo, colimador fino, e cristais TIAP e LiF220.

Na análise por FRX, o espécimen a analisar é sujeito a um feixe de raios X primários. O espectro característico dos raios X secundários (radiação fluorescente) emitido pela amostra, contém alguns dados essenciais para a determinação da sua composição (Galhano, 1999). Geralmente, os raios X são produzidos no tubo de raios X por diferença de potencial entre um cátodo (geralmente filamento de tungsténio) e um ânodo (metal). Em suma, esta análise consiste na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como eletrões, prótons, iões ou raios X (Santos *et al.*, 2013).

Já a técnica utilizada para a análise química do resíduo utilizado nesta investigação foi a microscopia eletrónica de varrimento (MEV), realizada no laboratório do Departamento de Ciências da Terra da Universidade Nova de Lisboa. O equipamento utilizado foi o microscópio ele-

trônico de varrimento equipado com sonda EDXF, do modelo JEOL JSM-T330A. Este equipamento está conectado aos *softwares Spectraplus*, versão 1.10.44, que permite fazer a análise química e o *Locator Chemistry*, versão 1.3.26, responsável pelo tratamento de imagem.

Antes de ser efetuada a análise propriamente dita, a amostra de resíduo é submetida a um processo de metalização (película fina de ouro), de modo a torná-la mais condutiva. Esta metalização foi realizada com recurso ao equipamento POLARON EQUIPMENT LTD, SEM COATING UNIT E5000. A amostra é colocada neste aparelho que faz vácuo e de seguida injeta-se árgon ao mesmo tempo que se induz uma corrente elétrica de modo a derreter o ouro que se encontra numa pastilha. Este gás mistura-se com o ouro, formando uma nuvem arroxeadada.

A amostra após ser metalizada, é colocada num porta amostras, faz-se vácuo e de seguida induz-se corrente elétrica. Nesta fase, os eletrões vão bombardear e espalhar-se por toda a amostra. Finalmente foi possível, determinar-se a composição química da respetiva amostra recorrendo ao *software Spectraplus*. A análise é feita, percorrendo toda a área em visualização da amostra em 200 segundos, de maneira a ter-se uma quantificação rigorosa em termos estatísticos. É importante referir que na realidade é feita apenas uma semi-quantificação uma vez que quantifica-se apenas os elementos pretendidos.

No MEV os sinais de maior interesse para a produção da imagem são os eletrões secundários e os retrodifundidos. À medida que o feixe de eletrões primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os eletrões secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retrodifundidos fornecem imagem característica de variação de composição (Maliska, 2013).

O MEV tem o seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação, na câmara da amostra, de detetores de raios X, possibilitando a realização da análise química na amostra em visualização. A partir da captação pelos detetores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultantes da interação dos eletrões primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de eletrões (Maliska, 2013).

A tabela 3.2 apresenta as composições químicas da argila e resíduo, utilizados nesta investigação. Com base na análise dos resultados obtidos, verifica-se que a argila pura é maioritariamente constituída por óxidos de silício e de alumínio, conforme apresenta a tabela 3.2. Estes óxidos estão principalmente associados à caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) de acordo com os resultados da análise mineralógica apresentados no gráfico da figura 3.6. Também a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) indica que parte do silício está ligado a este mineral. O teor de 8,73% de CaO está associado à calcite identificada na análise mineralógica efetuada (figura 3.6). Também é notada a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,74%) responsáveis pela coloração das misturas, confirmando a coloração alaranjada dos provetes cerâmicos após cozedura (Soares *et al.*, 2014). O teor em potássio (1,85%) associado à presença de feldspato potássico (microclina) identificado na análise mineralógica (Figura 3.6) mostra que a argila utilizada nesta investigação é composta por

minerais fundentes para auxiliar na formação de fase líquida reduzindo a temperatura de sinterização. Segundo (Soares *et al.*, 2014), o  $\text{SiO}_2$  presente no argilomineral, em combinação com outros componentes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os fundentes, formam fase vítrea e novas fases cristalinas durante a queima, enquanto o quartzo não fundido, desempenha um papel importante na estabilidade estrutural da peça cerâmica.

A tabela 3.2 revela que o resíduo é constituído maioritariamente por  $\text{CaO}$  o qual está associado à presença de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) identificadas na análise mineralógica (Figura 3.5). Este elemento alcalino-terroso ( $\text{CaO}$ ), presente nos carbonatos, atua como fundente moderado ou muito energético, dependendo da quantidade e temperatura de queima da massa cerâmica, (Soares *et al.*, 2014). A tabela 3.2 sugere ainda um teor elevado de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , que apesar de não terem sido identificados minerais que possam justificar a sua presença, acredita-se na possibilidade de estarem relacionados com materiais de desgaste resultantes das operações de serragem, corte e polimento, bem como outras possíveis contaminações como por exemplo óleos das máquinas.

**Tabela 3.2** – Composição Química da argila pura e do resíduo.

Óxidos (%)	Argila Pura	Resíduo
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	61.48	13.48
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	1.61	5.60
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	21.89	6.17
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	3.74	7.61
<b><math>\text{MnO}</math></b>	0.47	6.13
<b><math>\text{MgO}</math></b>	0.06	4.67
<b><math>\text{CaO}</math></b>	8.73	36.28
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	0.07	5.46
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	1.85	2.65
<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	0.08	4.79
<b><math>\text{ZrO}_2</math></b>	0.01	7.16

## 4 Metodologia Experimental, Materiais e Ensaio Laboratoriais

Foram executados um total de 180 provetes cerâmicos, com incorporação do resíduo nas seguintes percentagens: 5%, 10%, 15% e 20%. Foram ainda efetuados 45 provetes constituídos apenas por argila, os quais serviram como referência. Estes provetes foram posteriormente cozidos a temperaturas distintas, nomeadamente de 900°C, 1000°C e 1100°C.

Após cozedura às diferentes temperaturas referidas, cada um dos provetes foi submetido a ensaios físico-mecânicos, também designados por ensaios tecnológicos, de maneira a investigar a influência deste resíduo quando incorporado em diferentes quantidades na cerâmica, possibilitando assim tirar ilações relativamente à viabilidade da sua incorporação.

Procedeu-se também à realização do ensaio de colorimetria para a determinação da cor dos provetes com diferentes percentagens de resíduo e cozidos a diferentes temperaturas, uma vez que a tonalidade é um aspeto a ter em conta na comercialização de produtos cerâmicos. Para além deste ensaio executou-se ainda o ensaio de envelhecimento por nevoeiro salino de modo a avaliar a resistência dos provetes cerâmicos ao envelhecimento por ação do nevoeiro salino averiguando consequentemente se os materiais cerâmicos com incorporação de lamas carbonatadas são passíveis de serem utilizados em áreas costeiras.

De um modo geral, foram executados 10 ensaios laboratoriais (Figura 4.1).



**Figura 4.1** - Ensaio laboratoriais realizados nesta investigação.

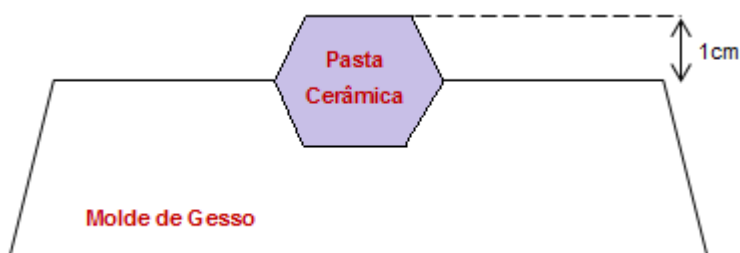
## 4.1 Trabalho Laboratorial - Fase Preparatória

O trabalho laboratorial iniciou-se com a devida preparação quer do resíduo quer da argila cinzenta de Bustos. Nesta etapa preparatória, realizou-se a secagem da argila na estufa a 60°C. De seguida, procedeu-se à sua moagem no moinho de anéis durante 1,5 minutos à velocidade I. Após a argila ser moída, foi peneirada no peneiro 250µm. As frações, da argila, inferiores a 250µm, foram utilizadas posteriormente para a realização dos provetes cerâmicos guardando-se a fração de argila superior ou igual a 250µm para ser novamente moída no moinho de anéis e peneirada utilizando o mesmo peneiro.

Ainda nesta etapa, procedeu-se à preparação do resíduo proveniente das operações de transformação executadas na unidade fabril da empresa Julipedra, Lda.. Primeiramente executou-se a secagem das lamas na estufa a 60°C sendo posteriormente moída no moinho de anéis durante 1,5 minutos à mesma velocidade a que a argila cinzenta foi moída. É importante destacar que um dos principais problemas associados ao resíduo reside no facto de este formar grumos, os quais, passado algum tempo, endurecem. A sua formação e endurecimento está possivelmente relacionada com o teor em humidade, o que poderá dar origem a superfícies de rotura nos provetes de argila após a incorporação deste resíduo, devido a uma má homogeneização. De maneira a contrariar este problema, optou-se por realizar a peneiração do resíduo recorrendo ao peneiro de malha 250µm, utilizando a fração que passou neste peneiro para a execução dos provetes cerâmicos. O resíduo peneirado foi posteriormente colocado na estufa a 40°C para deste modo não ganhar humidade evitando tanto quanto possível a formação de grumos.

Terminada a fase de preparação da argila e resíduo, iniciou-se a elaboração dos provetes cerâmicos com mistura de diferentes percentagens de resíduo, nomeadamente 0%, 5%, 10%, 15% e 20%. Estes provetes são portanto compostos por uma mistura de argila e resíduo em diferentes proporções e água destilada. Iniciou-se a homogeneização da mistura de argila com o resíduo manualmente, recorrendo posteriormente à misturadora de modo a garantir uma melhor homogeneização. É ainda importante referir que a quantidade de água destilada utilizada para a execução dos provetes depende das percentagens do resíduo e argila utilizadas, quantidade essa que foi determinada a partir dos ensaios para a determinação dos limites de consistência também designados por limites de *Atterberg*, os quais foram previamente calculados.

A elaboração dos provetes cerâmicos propriamente dita foi executada manualmente com adição de uma determinada quantidade de água destilada, à mistura de argila e resíduo, realizando-se a amassadura recorrendo a uma espátula até formar uma pasta cerâmica o mais homogénea possível. Após a obtenção da pasta cerâmica, esta foi colocada manualmente em moldes de gesso em excesso, de aproximadamente 1 cm de altura (Figura 4.2). A utilização dos moldes de gesso neste processo auxilia a secagem dos provetes cerâmicos uma vez que absorvem a humidade dos mesmos.



**Figura 4.2** - Colocação da pasta cerâmica no molde de Gesso.

De seguida, colocou-se sobre o conjunto molde de gesso/pasta cerâmica, uma placa de metal previamente untada com parafina, e com recurso a uma prensa hidráulica aplicou-se uma força constante, na ordem dos  $240 \pm 20$  kg sobre o conjunto placa/pasta cerâmica/molde de gesso, de maneira a garantir a melhor elaboração possível dos provetes.

Imediatamente após os provetes serem prensados, retirou-se a prensa hidráulica, mais o conjunto placa/molde/pasta cerâmica e removeu-se a placa metálica (deslizando-a com auxílio da parafina). Com uma espátula retirou-se os excessos e alisou-se posteriormente a superfície superior dos provetes. Na superfície superior de cada provete, e com auxílio de uma craveira, assinalaram-se suavemente 2 retas que distavam 100 mm entre si, sendo esta marcação fundamental para se averiguar quanto o provete expande ou retrai após secagem e cozedura. No final, referenciou-se cada provete em numeração romana e deixou-se os provetes secarem ao ar livre. O processo de secagem é uma das operações mais delicadas e importantes no processo de fabrico, consistindo na eliminação da água em excesso que foi utilizada para moldar-se as peças cerâmicas. Durante o processo de secagem ocorrem contrações ou retrações de volume nos corpos cerâmicos, cujas consequências podem ser boas (separação dos provetes do molde de gesso) ou podem ser inconvenientes em termos tecnológicos (caso a contração ocorra de forma rápida poderá ocorrer fissuração no corpo cerâmico), (Velho *et al.*, 1998).

Após os provetes serem secos ao ar livre, foram pesados e efetuaram-se 4 medições da retração em cada um dos provetes obtendo-se o valor da retração verde-seco à temperatura ambiente. Todos os provetes foram posteriormente secos na estufa à temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Perfazendo as 24 horas, os provetes foram retirados da estufa e colocados no exsiccador durante aproximadamente 2 horas de modo a arrefecerem para depois serem obtidos os valores das retrações verde-seco a  $110^{\circ}\text{C}$  e respetivas pesagens.

Todos provetes de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% foram colocados na mufla para serem cozidos a diferentes temperaturas, nomeadamente a  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  e  $1100^{\circ}\text{C}$ . Nesta operação as peças cerâmicas assumem as suas propriedades finais, sendo esta mesma operação responsável por diversas transformações físico-químicas das peças como a perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas e vitrificação. Depois de serem cozidos às diferentes temperaturas,

os provetes foram retirados da mufla, colocados na estufa a 110°C durante cerca de 30 minutos, e foram para o exsiccador durante aproximadamente 2 horas de modo a arrefecerem. Após o seu arrefecimento, pesaram-se e mediram-se as retrações verde-cozido, altura, largura maior e menor e comprimento de cada provete com diferentes percentagens de resíduo e cozidos às diferentes temperaturas. Na tabela 4.1 apresenta-se o planeamento do trabalho laboratorial realizado, que anteviu a execução dos ensaios.

**Tabela 4.1** – Planificação do trabalho laboratorial inicial.

Percentagem de Resíduo (%)	Percentagem de Argila (%)	Número de Provetes Cozidos			Número Total de Provetes
		900°C	1000°C	1100°C	
0	100	15	15	15	45
5	95	15	15	15	45
10	90	15	15	15	45
15	85	15	15	15	45
20	80	15	15	15	45
					<b>225</b>

A totalidade de provetes cerâmicos executados foram 225, sendo que para o ensaio de flexão sob carga centrada foram utilizados 150 provetes (tabela 4.2), e para o ensaio de envelhecimento por ação do nevoeiro salino foram utilizados os restantes 75 (tabela 4.3).

É importante referir ainda que os provetes que foram sujeitos ao ensaio de flexão sob carga centrada foram igualmente utilizados para os ensaios de determinação da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente. No entanto, antes dos provetes cerâmicos serem submetidos aos ensaios de caracterização físico-mecânica e de envelhecimento por ação do nevoeiro salino, foram sujeitos ao ensaio de colorimetria de modo a determinar com o maior rigor possível a cor dos diversos provetes e também avaliar a respeito da modificação de tonalidade dos provetes em função da temperatura de cozimento dos provetes cerâmicos e da quantidade de resíduo que foi incorporada.

**Tabela 4.2** – Número de provetes utilizados nos ensaios de flexão sob carga centrada, absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente.

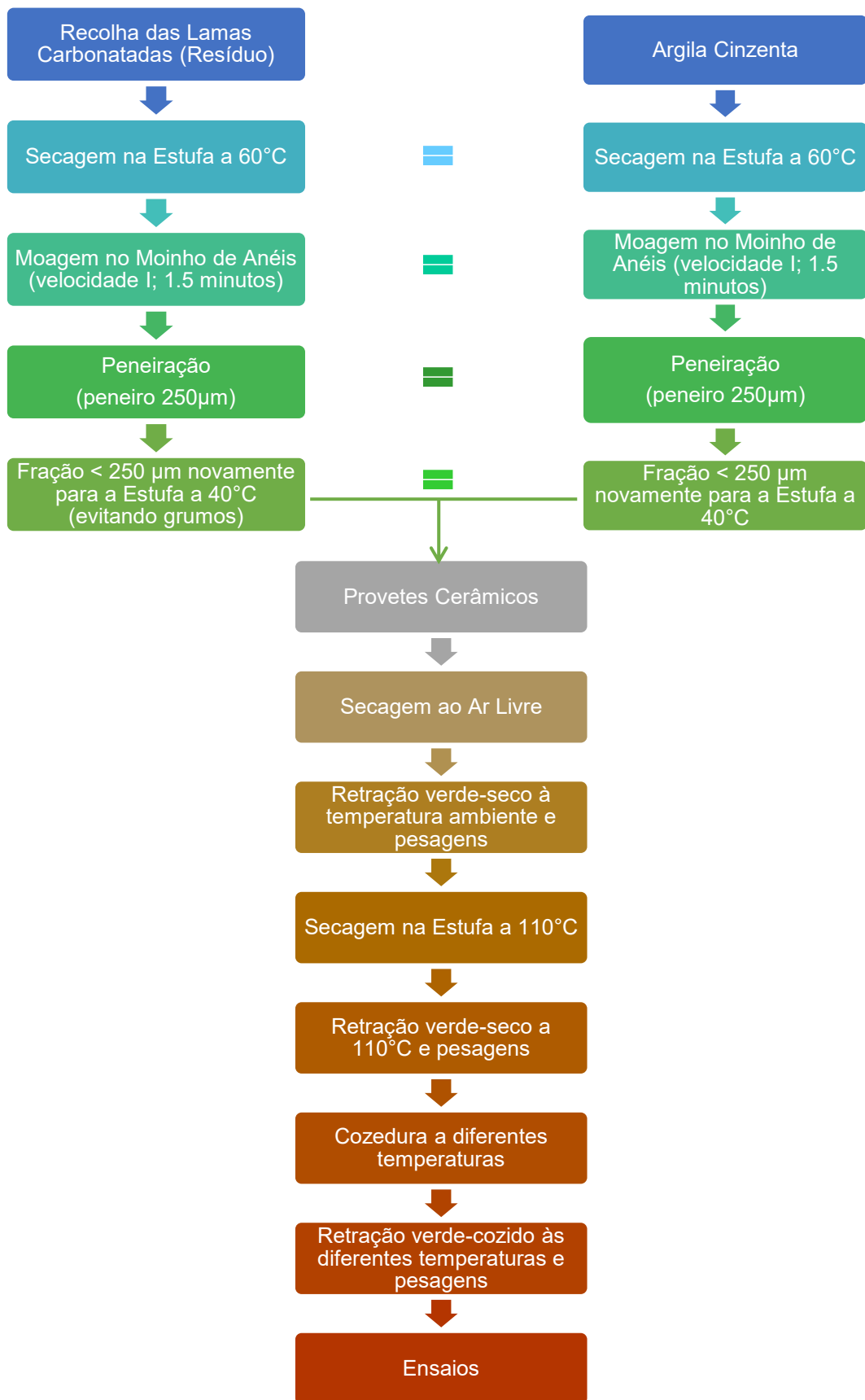
Percentagem de Resíduo (%)	Percentagem de Argila (%)	Número de Provetes Cozidos			Número Total de Provetes
		900°C	1000°C	1100°C	
0	100	10	10	10	30
5	95	10	10	10	30
10	90	10	10	10	30
15	85	10	10	10	30
20	80	10	10	10	30
					<b>150</b>

**Tabela 4.3** - Número de provetes utilizados no ensaio de envelhecimento por nevoeiro salino.

Percentagem de Resíduo (%)	Percentagem de Argila (%)	Número de Provetes Cozidos			Número total de Provetes
		900°C	1000°C	1100°C	
0	100	5	5	5	15
5	95	5	5	5	15
10	90	5	5	5	15
15	85	5	5	5	15
20	80	5	5	5	15
					<b>75</b>

O fluxograma que é apresentado na figura 4.3, sintetiza de uma maneira geral todo o trabalho de laboratório inicialmente efetuado antes de proceder-se à execução dos ensaios laboratoriais propriamente ditos.

O trabalho de laboratório iniciou-se portanto com a fase de preparação quer das lammas carbonatadas quer da argila, incluindo as operações de secagem, moagem e peneiração, finalizando-se com os provetes cerâmicos cozidos e preparados para serem submetidos aos vários ensaios laboratoriais previstos no planeamento desta investigação, os quais foram anteriormente referidos neste mesmo capítulo.



**Figura 4.3** – Fluxograma dos processos laboratoriais executados precedentes aos ensaios.

## 4.2 Ensaio Laboratoriais

### 4.2.1 Limites de Consistência

De um modo geral, a consistência de uma argila consiste no grau de resistência e plasticidade que esta apresenta, os quais dependem das ligações internas entre as partículas. As argilas coesivas apresentam consistência plástica entre determinados teores de humidade. Abaixo destes teores eles apresentam uma consistência sólida e acima uma consistência líquida (Silva, 2013).

O limite de liquidez (LL) representa o teor de humidade acima do qual a argila passa do estado plástico para o estado líquido, relacionando-se com a maior ou menor propensão que uma argila tem em absorver água.

Já o limite de Plasticidade (LP) corresponde ao teor de humidade que aponta a transição do estado plástico para o estado semi-sólido, perdendo portanto a capacidade de ser moldado, passando a ficar quebradiço.

Relativamente ao índice de plasticidade (IP) consiste na máxima quantidade de água que pode ser adicionada a uma determinada massa de uma amostra, a partir do seu limite de plasticidade, de maneira que a argila garanta a sua consistência plástica, pelo que quanto maior o índice de plasticidade, maior o grau de plasticidade da argila. Este índice é expresso em percentagem sendo determinado através da diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, isto é:  $IP = LL - LP$ .

Acima do limite de liquidez a argila apresenta-se no estado líquido a qual exibe aparência e propriedades de uma suspensão, apresentando sem resistência ao cisalhamento e sem forma própria. A argila apresenta-se no estado plástico quando ocorre entre o limite de plasticidade e o limite de liquidez, exibindo plasticidade, e podendo suportar deformações rápidas, sem ocorrer uma considerável variação volumétrica, rutura ou fissuramento. Quando a argila se apresenta no estado semi-sólido tem a aparência de um sólido, passando ainda por variações volumétricas após secagem. Finalmente quando a argila se encontra no estado sólido, esta não apresenta mais variações de volume a ser seco (Silva, 2013).

Para a determinação dos limites de plasticidade (LP) e de Liquidez (LL) da argila cinzenta com incorporação de diferentes percentagens de resíduo, em particular de 0%, 5%, 10% 15% e 20%, recorreu-se à norma NP-143 (1969).

A determinação dos limites de consistência, nomeadamente os limites de liquidez e de plasticidade, assume grande relevância na medida que são fundamentais para averiguar qual a percentagem de água destilada a adicionar nas diferentes misturas realizadas para a execução dos provetes cerâmicos assegurando assim o maior rigor possível.

#### 4.2.1.1 Limite de Plasticidade

A norma NP-143 (1969), define como limite de plasticidade (LP) de uma amostra de argila a média dos teores de humidade para o qual ocorre rutura de um filamento cilíndrico, com cerca de 3 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento, formado por rolagem entre a palma da mão e uma placa de vidro.

Para a determinação dos limites de plasticidade (LP) para cada uma das misturas executadas para a realização dos provetes, seleccionaram-se 7 cápsulas (caixas de Petri) as quais foram devidamente limpas com acetona e posteriormente colocadas na estufa a 110°C durante cerca de 30 minutos, para se retirar a humidade. Seguidamente, as cápsulas foram retiradas da estufa e colocadas no exsiccador de modo a arrefecerem. Após o seu arrefecimento, as cápsulas foram adequadamente referenciadas de 1 a 7 e pesadas na balança, obtendo-se os pesos das cápsulas sem amostra. Executou-se rolinhos por rolagem entre a palma da mão e uma placa de vidro, de aproximadamente 10 cm de comprimento e com um diâmetro de cerca de 3mm até estes se partirem. Após a sua rutura, o material foi colocado nas cápsulas previamente seleccionadas e referenciadas, as quais foram pesadas, obtendo-se assim os pesos da cápsula mais amostra húmida. Posteriormente, as 10 cápsulas foram colocadas na estufa à temperatura de 110°C, durante cerca de 24 horas. Perfazendo as 24 horas, as cápsulas foram retiradas da estufa, e colocadas no exsiccador durante aproximadamente 30 minutos de modo a arrefecerem. Após o seu arrefecimento, cada cápsula foi pesada, obtendo-se assim o peso cápsula mais amostra seca. A partir destes valores, calculou o teor de humidade, expresso em percentagem. O fluxograma que se encontra representado na figura 4.4, descreve de uma forma sucinta os vários procedimentos deste ensaio para a determinação dos limites de plasticidade para cada mistura com as várias percentagens de resíduo.

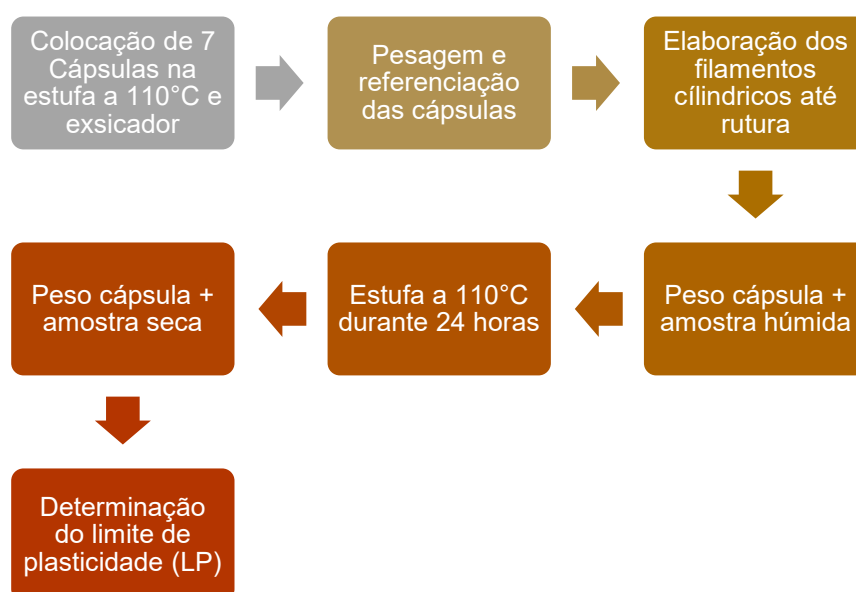


Figura 4.4 – Esquema referente às várias etapas executadas para a determinação dos LP.

Com os valores peso da cápsula, peso da amostra húmida + cápsula e peso da amostra seca + cápsula, foi possível calcular-se os pesos da amostra húmida e seca, através das seguintes equações:

$$\text{Peso amostra húmida} = (\text{Peso amostra húmida} + \text{Cápsula}) - (\text{Peso Cápsula})$$

$$\text{Peso amostra seca} = (\text{Peso amostra seca} + \text{Cápsula}) - (\text{Peso Cápsula})$$

Após obtidos os pesos da amostra húmida e seca foram calculados os teores de humidade das amostras em cada uma das cápsulas, recorrendo à seguinte fórmula:

$$\text{Teor em humidade} = \frac{\text{Peso Amostra Humida} - \text{Peso Amostra Seca}}{\text{Peso Amostra Seca}} \times 100$$

Após o cálculo dos teores em humidade foi possível determinar o limite de plasticidade para cada mistura, sendo de salientar que este é determinado efetuando a média dos teores de humidade obtidos, sendo expresso em percentagem.

#### **4.2.1.2 Limite de Liquidez**

Segundo a norma NP-143 (1969), o limite de liquidez (LL) consiste no teor em humidade, numa amostra de argila, correspondente a 25 pancadas, o qual é determinado através da interpolação numa curva que relaciona o teor em água com o número de pancadas necessário para que ocorra a união, numa extensão de cerca de 1 cm, dos bordos inferiores de um sulco aberto na amostra colocada na concha de Casagrande.

Para a determinação dos limites de liquidez (LL) para cada uma das misturas executadas para a elaboração dos provetes cerâmicos, selecionaram-se 7 cápsulas (caixas de Petri) as quais foram devidamente limpas com acetona e referenciadas de 1 a 7. As cápsulas foram secas na estufa a 110°C durante cerca de 30 minutos e posteriormente colocadas no exsiccador para arrefecerem. Depois de arrefecidas, estas foram devidamente pesadas, obtendo-se os valores dos pesos das cápsulas.

Numa tigela colocou-se aproximadamente 90g de cada mistura, adicionou-se água destilada, efetuando-se a amassadura, começando sempre pelo lado mais seco. Colocou-se parte da massa na concha de Casagrande, alisando-se a superfície e, com o auxílio de um riscador, executou-se um sulco na massa colocada na concha. A uma velocidade constante, rodou-se a manivela, fazendo a concha cair numa altura regular, contra uma base fixa, até ao ponto em que os bordos inferiores do sulco, se unissem numa extensão de 1 cm. Neste ponto, o ensaio termina, registando-se o número de pancadas e retirando-se com cuidado, cerca de 10g da massa na zona do sulco onde ocorreu a união. A quantidade retirada da zona de união foi colocada numa cápsula procedendo seguidamente à sua pesagem, obtendo-se assim os pesos

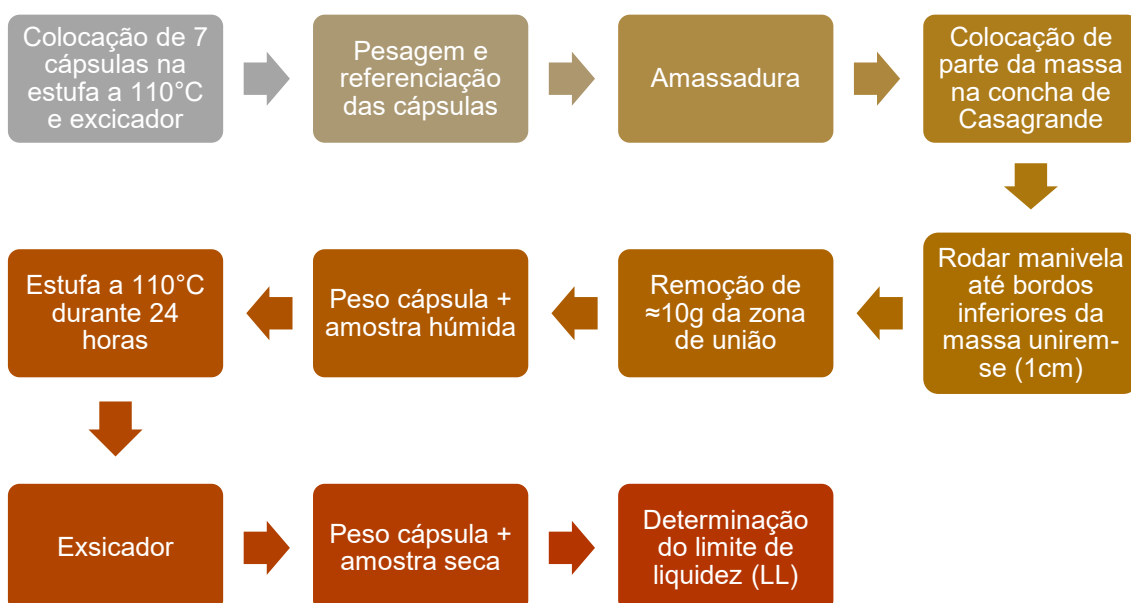
das amostras húmidas mais cápsula.

Repetiu-se este procedimento, adicionando progressivamente água destilada, de modo a caminhar para o lado mais húmido, ou seja, menor número de pancadas, visto que quanto maior o teor de água adicionada ao material, menor é o número de pancadas necessárias para a união dos dois bordos inferiores do sulco. Este ensaio termina quando se obtém pelo menos 2 amostras cujo número de pancadas seja superior a 25 e 2 amostras cujo número de pancadas seja inferior a 25.

Após o registo do número de pancadas e pesagem das cápsulas com a amostra retirada da zona de união, as cápsulas são colocadas na estufa a 110°C durante cerca de 24 horas. Após as 24 horas, as cápsulas foram retiradas da estufa, colocadas no exsicador e posteriormente procedeu-se à sua pesagem, obtendo-se desta forma os pesos das amostras secas mais cápsula.

Por fim, determinou-se os teores em humidade segundo a norma NP-84 (1965) e traçou-se a curva que relaciona o teor de humidade com o respetivo número de pancadas, num gráfico em que no eixo das ordenadas está representado numa escala aritmética o teor em humidade e no eixo das abcissas o número de pancadas numa escala logaritmica. O limite de plasticidade é dado então pelo teor em humidade correspondente a 25 pancadas, o qual é obtido por interpolação na curva traçada.

No fluxograma apresentado na figura 4.5, é possível observar-se resumidamente as várias etapas executadas para a determinação do limite de liquidez com recurso à concha de Casagrande.



**Figura 4.5** - Esquema relativo às várias etapas executadas para a determinação dos LL.

### 4.2.1.3 Índice de Plasticidade

Segundo a classificação proposta por Jenkins, (*in* Caputo, 1988), os solos podem ser classificados quanto à plasticidade de acordo com o seu IP, a partir do qual é possível efetuar-se a classificação do solo (tabela 4.12).

**Tabela 4.4** – Classificação proposta por Jenkins, dos solos quanto à sua plasticidade, consoante o seu IP (*in* Caputo, 1988).

Plasticidade das Amostras de Solo	Índice de Plasticidade (IP)
Não plásticos	IP=0
Fracamente plásticos	1 < IP < 7
Medianamente plásticos	7 < IP < 15
Altamente plásticos	IP > 15

### 4.2.2 Retração Linear Térmica

Durante a fase preparatória do trabalho laboratorial, aquando a elaboração dos provetes cerâmicos, assinalou-se na superfície superior de cada provete, 2 retas que distam entre si 100 mm. Esta marcação foi essencial para posterior determinação das retrações sofridas pelos provetes após secagem ao ar livre (retração verde-seco à temperatura ambiente), na estufa a 110°C (retração verde-sedo a 110°C) e após cozedura (retração seco-cozido a 900°C, 1000°C e 1100°C).

Foi determinada a retração verde-seco a 110°C expressa em percentagem que consiste na contração que ocorre num corpo cerâmico quando este é seco a partir da sua consistência normal para trabalho, sendo calculada pela seguinte expressão:

$$\text{Retração verde-seco a } 110^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Comprimento verde (100 mm)} - \text{Comprimento seco}}{\text{Comprimento verde (100 mm)}} \times 100$$

De seguida calculou-se a retração seco-cozido a diferentes temperaturas, ou seja, a 900°C, 1000°C ou 1100°C. Esta é igualmente expressa em percentagem e é determinada com recurso à seguinte fórmula:

$$\text{Retração seco-cozido a temp.}^a n = \frac{\text{Comprimento seco (a } 110^{\circ}\text{C)} - \text{Comprimento cozido (n } ^{\circ}\text{C)}}{\text{Comprimento seco (n } ^{\circ}\text{C)}} \times 100$$

Esta análise pretende relacionar a retração total dos provetes cerâmicos com a quantidade de resíduo incorporado e com a temperatura de cozedura a que os provetes foram submetidos. Esta retração é expressa em percentagem e consiste basicamente na retração linear térmica total ocorrida desde o provete cru até ao provete ser cozido na mufla, ou seja, corresponde à soma da retração verde-seco e da retração seco-cozido. O método utilizado para a avaliação da retração linear teve em conta as recomendações da norma ASTM C326-09 (2014).

A retração linear térmica dos produtos cerâmicos é um parâmetro bastante importante que deve-se ter em conta na indústria cerâmica, visto que para efetuar peças cerâmicas com determinadas dimensões deve-se conhecer e ter em consideração a retração que cada peça sofre desde o seu estado cru até ser cozida para que desta forma os produtos cerâmicos finais tenham as dimensões pretendidas. Idealmente a retração linear deve ser o mais baixa possível uma vez que quanto maior for, maior a probabilidade das peças cerâmicas fendilharem. É ainda de destacar que quanto maior a retração linear, mais matéria-prima é necessário utilizar de modo a compensar essa mesma retração sofrida pelas peças, traduzindo-se por um maior gasto em termos energéticos, visto o número de peças cerâmicas que podem ser colocadas no forno, ser menor. Este problema poderá ser solucionado com a adição de matéria-prima de natureza magra, auxiliando assim a redução da retração.

#### ***4.2.3 Perda de Massa Após Cozedura***

Na fase preparatória do trabalho laboratorial, a pasta cerâmica foi elaborada, colocada no molde de gesso, prensada e deixada a secar ao ar livre. Após seca ao ar livre, os provetes foram pesados, obtendo-se o peso seco ao ar livre. De seguida, foram colocados na estufa a 110°C durante 24 horas, pesando-se posteriormente os provetes cerâmicos, obtendo-se assim o peso seco a 110°C. Para finalizar, os provetes foram cozidos às diferentes temperaturas sendo depois pesados, de modo a obter-se o peso após cozedura. Com base nos valores obtidos das pesagens antes da secagem na estufa e após cozedura na mufla, foi possível determinar a massa percentual perdida em cada um dos provetes cerâmicos.

Esta análise pretende relacionar a perda de massa percentual dos provetes cerâmicos com a quantidade de resíduo incorporado, e com a temperatura de cozedura a que os provetes foram submetidos. A massa perdida é expressa em percentagem e corresponde à diferença de massas antes da secagem na estufa a 110°C e depois da cozedura a 900°C, 1000°C ou 1100°C.

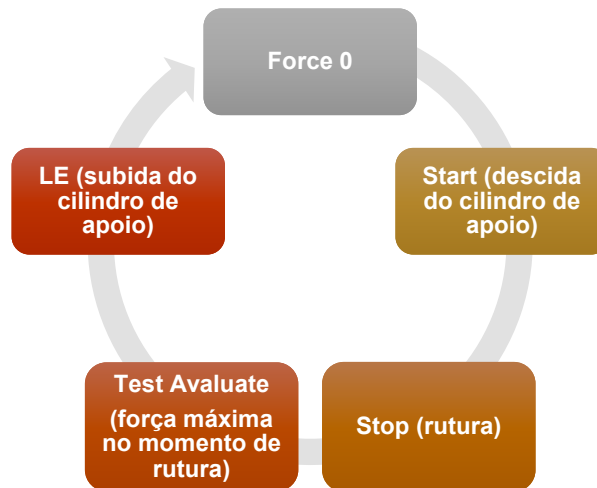
#### 4.2.4 Ensaio de Resistência à Flexão sob Carga Centrada

Para se efetuar a caracterização tecnológica dos provetes cerâmicos determinou-se a resistência à flexão sob carga centrada em 150 provetes, com recurso a uma prensa do modelo Z050 da marca Zwick (figura 4.6), segundo a norma NP EN 12372 (2008).



**Figura 4.6** – Prensa utilizada para a execução do ensaio para a determinação da resistência à flexão.

Cada provete foi colocado sobre os cilindros de apoio que distam entre si 10 cm ( $L=10\text{cm}$ ), colocando-se o cilindro de carga a meio do provete. Fez-se o cilindro de carga descer e a partir do momento em que atinge a superfície do provete, fez-se o cilindro descer a uma velocidade constante de 1mm/min. A força aplicada pelo cilindro de carga sobre o provete vai aumentando até ocorrer a rutura do mesmo, diminuindo imediatamente após rutura. Na figura 4.7, está representado o esquema de funcionamento do *software* relativo à prensa utilizada para a determinação da resistência à flexão de cada provete cerâmico.



**Figura 4.7** – Esquema do funcionamento do *software* da prensa utilizada para a determinação da resistência à flexão.

No final foi obtido um gráfico que é observado no *software* do aparelho, no qual se apresenta a força aplicada expressa em Newtons no eixo das ordenadas e o deslocamento em mm do cilindro de carga no eixo das abcissas. O valor da força máxima aplicada ao provete, correspondente ao pico máximo do gráfico, ou seja, a força máxima aplicada sobre o provete no momento da rutura.

A resistência à flexão sob carga centrada ( $R_f$ ) foi então determinada para cada provete, e tendo em conta que os provetes apresentam uma secção trapezoidal, deduziu-se a seguinte fórmula:

$$R_f = \frac{M}{I} \times e_2 \Leftrightarrow R_f = \frac{\frac{F \times l}{4}}{\frac{h^3}{36} \times \left[ \frac{(B+b)^2 + 2 \times B \times b}{B+b} \right]} \times (h - e_1) \Leftrightarrow R_f = \frac{\frac{F \times l}{4}}{\frac{h^3}{36} \times \left[ \frac{(B+b)^2 + 2 \times B \times b}{B+b} \right]} \times \left[ h - \frac{h \times (2 \times B + b)}{3(B+b)} \right]$$

$$\Leftrightarrow R_f = \frac{9 \times F \times l \times (B+b)}{h^3 \times (B+b)^2 + 2 \times B \times b \times h^3} \times \left[ \frac{B \times h + 2 \times b \times h}{3 \times B + 3 \times b} \right]$$

Na equação inicial “ $M$ ” representa o momento fletor; “ $I$ ” o momento de inércia; “ $e_1$ ” representa a distância da linha neutra até ao topo da secção e “ $e_2$ ” a distância da linha neutra até à base da secção.

Relativamente à equação final deduzida “ $F$ ” representa a força de rutura, expressa em Newtons; “ $l$ ” a distância entre os cilindros de apoio, expressa em milímetros; “ $h$ ” a espessura do provete próximo ao plano de rutura; e ainda “ $b$ ” e “ $B$ ” representam a largura menor e maior do provete junto ao plano de rutura, ambos expressos em milímetros. Utilizou-se a fórmula referente ao momento de inercia de um trapézio, uma vez que a secção dos provetes cerâmicos apresenta forma trapezoidal, ou seja:

$$I_{\Delta} = \frac{h^3}{36} \times \left[ \frac{(B+b)^2 + 2 \times B \times b}{B+b} \right]$$

Segundo a norma NP-EN 12372 (2008), o resultado da resistência à flexão sob carga centrada é expresso em Megapascais e é arredondado às décimas.

#### 4.2.5 Ensaio de Absorção de Água, Massa Volúmica Aparente e Porosidade Aberta

Os 150 provetes cerâmicos submetidos ao ensaio para a determinação da resistência à flexão sob carga centrada foram posteriormente sujeitos aos ensaios para a determinação da absorção de água, massa volúmica aparente e porosidade aberta, efetuados segundo as normas NP EN 13755 (2005), NP EN 1936 (2001) e ASTM C373 (2006).

Todos os provetes submetidos ao ensaio de flexão sob carga centrada foram colocados na estufa a 60°C durante cerca de 24 horas, para se iniciar o ensaio para a determinação da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente. Estes ensaios foram realizados individualmente, a cada uma das metades de cada provete que foi partido na prensa utilizada para o ensaio de resistência à flexão sob carga centrada, pelo que nestes ensaios considerou-se cada metade um só provete.

No ensaio de absorção de água, os provetes cerâmicos foram secos na estufa a aproximadamente 60°C, durante 24 horas, sendo de seguida colocados a arrefecer no exsiccador durante aproximadamente 2 horas, para ficarem à temperatura ambiente. Seguidamente pesou-se cada um dos provetes na balança, obtendo-se assim a massa do provete seco ( $M_d$ ). Após obterem-se estes valores, os provetes foram colocados na autoclave e imersos em água destilada à temperatura ambiente. De seguida, iniciou-se o aquecimento da água destilada até uma temperatura na ordem dos 90 a 100°C, mantendo-se essa mesma temperatura durante aproximadamente 1 hora. Após os provetes cerâmicos estarem durante 1 hora imersos em água em ebulição, desligou-se a autoclave e deixou-se a água destilada arrefecer, durante cerca de 3 horas, até temperatura ambiente, garantindo assim a total saturação dos provetes. Por fim, cada um dos provetes foi retirado da autoclave e foi pesado, primeiro num suporte de pesagem imerso (balança hidrostática) para a obtenção do peso hidrostático, também designado por peso imerso ( $M_{imerso}$ ), o qual é essencial para a determinação da massa volúmica aparente e porosidade aberta. De seguida, as superfícies de cada provete foram enxugadas com um pano húmido e escurrido, pesando-se de imediato, obtendo-se assim a massa do provete saturado ( $M_s$ ). Após a determinação das massas  $M_d$ ,  $M_s$  e  $M_{imerso}$  em cada um dos provetes, foi possível calcular a absorção de água ( $A_b$ ) e a porosidade aberta ( $p_0$ ), ambos expressos em percentagem e ainda a massa volúmica aparente, expressa em quilogramas por  $m^3$  ( $Kg/m^3$ ), utilizando as seguintes fórmulas:

$$\text{Absorção de água (Ab (\%))} = \frac{M_s (\text{Massa do provete saturado}) - M_d (\text{Massa provete seco})}{M_d (\text{Massa do provete Seco})} \times 100$$

$$\text{Porosidade Aberta (p0 (\%))} = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_{imerso}} \times 100$$

$$\text{Massa Volúmica aparente (pb (kg/m}^3\text{))} = \frac{M_d}{M_s - M_{imerso}} \times \rho_{rh}$$

Na equação utilizada para o cálculo da massa volúmica aparente, o  $\rho_{th}$  refere-se à massa volúmica da água a 20°C, a qual é de 1000 kg/m<sup>3</sup>.

#### ***4.2.6 Ensaio para Determinação da Resistência ao Envelhecimento por Nevoeiro Salino***

Nas zonas costeiras, o nevoeiro salino atua como agente de alteração sobre os materiais de construção. Na última década, tem-se vindo a observar um crescente interesse científico em relação aos efeitos provocados pela cristalização de sais em diferentes materiais uma vez que este fenómeno tem consequências estéticas, culturais, arquitetónicas e económicas no património edificado. Verifica-se que nas zonas litorais, os edifícios e monumentos históricos, exibem sinais de degradação, o que tem chamado cada vez mais a atenção de pesquisadores e técnicos envolvidos na manutenção, conservação e restauro destas construções. A atividade do nevoeiro salino abrange mecanismos de cristalização e deposição de sal na superfície dos materiais, penetração da solução salina nos poros, fissuras e fraturas, seguindo-se a cristalização do sal, originando tensões que levam ao aumento dos espaços vazios e à desagregação, promovendo desta forma a degradação dos materiais (Galhano & Simão, 2010).

O ensaio para a determinação da resistência ao envelhecimento por nevoeiro salino permite a simulação das condições naturais de um ambiente litoral onde o principal fator de degradação dos materiais é a ação do nevoeiro salino. Os provetes cerâmicos em estudo foram submetidos a diversos ciclos, sendo que cada ciclo inclui uma fase de humedecimento por nevoeiro salino, o qual é obtido através de uma solução com cloreto de sódio (NaCl) com concentração 100±10 g/L, e uma segunda fase de secagem. Para a execução deste ensaio, recorre-se normalmente à utilização de uma câmara da marca COFOMEGRA, que possibilita a obtenção de um ambiente onde se controla o número de ciclos, o tempo de cada um destes, a intensidade do nevoeiro e a sua temperatura.

Efetuu-se o ensaio para a determinação da resistência ao envelhecimento por ação do nevoeiro salino em 75 provetes cerâmicos, segundo a norma Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência ao envelhecimento por nevoeiro salino, (NP EN 14147, 2007).

Antes dos provetes serem expostos ao nevoeiro salino, foram secos na estufa com ventilação, a uma temperatura de 110°C, sendo colocados no exsiccador para arrefecerem até temperatura ambiente, e posteriormente pesados de forma a determinar-se o peso seco sem sal inicial ( $M_0$ ).

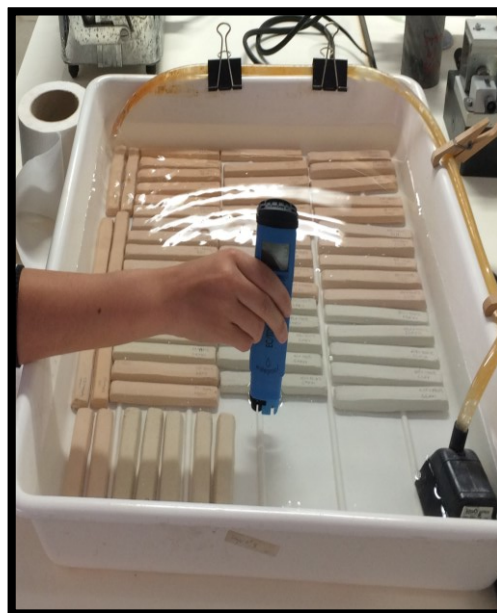
Cada ciclo corresponde a um período de 4 horas onde os provetes estão expostos ao nevoeiro salino mais 8 horas a seco, perfazendo assim um total de 12 horas. Durante o ciclo, a temperatura da câmara é mantida a (35±5) °C. Este ensaio consiste em 60 ciclos, sendo que a cada 15 ciclos, as amostras são retiradas da câmara para se proceder a uma inspeção visual. Após os 60 ciclos, todos os provetes foram retirados da câmara do nevoeiro salino (Figura 4.8), e colo-

cados na estufa a 110°C durante aproximadamente 24 horas. Este passo embora não esteja mencionado na norma é executado visto que existe ainda bastante humidade na fase seca de cada ciclo deste ensaio. Devido a este facto e para que haja um maior impacto sobre os provetes, é necessário secar os mesmos na estufa. Após perfazer as 24 horas, os provetes foram retirados da estufa e colocados no exsiccador cerca de 2 horas para arrefecerem. Após o seu arrefecimento, cada provete é pesado obtendo-se assim o peso seco com sal. De seguida, os provetes foram imersos em água destilada em circulação utilizando uma bomba, durante aproximadamente uma semana, de modo a remover o sal dos provetes até à condutividade da água baixar idealmente para valores na ordem de 1  $\mu\text{s}$  (Figura 4.9). A condutividade da água corresponde à sua capacidade de conduzir corrente eléctrica, sendo esta verificada utilizando um condutímetro HANNA HI 98312 Waterproof DiST@6 EC/TDS/°C/°F. Trocou-se a água frequentemente para ajudar a remover o sal dos provetes. Quando a condutividade da água atingir valores próximos de 1  $\mu\text{s}$ , os provetes são pesados na balança hidrostática, obtendo-se o peso hidrostático e de seguida novamente pesados obtendo-se o peso saturado. Após obtidos estes valores, os provetes foram colocados na estufa a 110°C durante aproximadamente 24 horas. Após este período, foram para o exsiccador durante cerca de 2 horas, sendo posteriormente pesados obtendo-se assim a peso seco sem sal após n ciclos de ensaio ( $M_n$ ). Por fim, determinou-se para cada provete a perda de massa, expressa em percentagem, utilizando a seguinte fórmula:

$$\Delta M (\%) = \frac{M_0 \text{ (massa do provete seco sem sal)} - M_n \text{ (massa do provete seco sem sal após n ciclos)}}{M_0 \text{ (massa do provete seco sem sal)}} \times 100$$



**Figura 4.8** – Câmara de Nevoeiro salino.



**Figura 4.9** – Imersão dos provetes em água destilada em circulação para a remoção do sal dos mesmos e medição da condutividade da água com recurso a um condutímetro.

#### 4.2.7 Ensaio de Colorimetria

Na indústria cerâmica é fundamental a avaliação e controle da cor que as peças cerâmicas exibem após serem cozidas, de maneira a garantir que a aparência final dos produtos cerâmicos, em particular a cor exibida pelos mesmos, seja a pretendida. Por esta razão, o aspecto estético, nomeadamente a cor ou tonalidade, é por ventura o primeiro critério de seleção dos diversos materiais aplicados na construção.

Existem vários fatores que podem influenciar a tonalidade final de um cerâmico, pelo que são necessárias medidas para minimizar estas mesmas variações, que se refletem no preço dos produtos. A cor depende essencialmente da presença de minerais de ferro, no entanto, também é condicionada pela presença de outros elementos cromóforos (como o titânio), condições de cozedura, bem como as fases que se geram (vítreas ou cristalinas), (Barba *et al.*, 2002).

Antes dos 150 provetes cerâmicos serem sujeitos aos ensaios de flexão sob carga centrada e aos ensaios para a determinação da absorção de água, massa volúmica aparente e porosidade aberta e dos 75 provetes serem submetidos ao ensaio de envelhecimento por nevoeiro salino, efetuou-se o ensaio de colorimetria para se caracterizar devidamente a cor dos mesmos. Para tal, utilizou-se um colorímetro do modelo CR-400, da marca Konica Minolta.

Numa primeira etapa foi necessário a calibração do aparelho, para tal colocou-se o colorímetro perpendicularmente sobre o padrão efetuando-se um disparo, sendo de destacar que cada disparo emite 3 feixes de luz, cada um destes é designado por iluminante D65, o qual simula a luz do dia artificial (figura 4.10). Após a calibração do aparelho (obtendo valores pré-estabelecidos 94,02, 0.11 e 3.36 de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , respetivamente), para se efetuarem as leituras, colocou-se uma folha branca na base, o provete sobre a folha branca e o colorímetro perpendicular à superfície do provete. De seguida, realizou-se a primeira medição efetuando um disparo, emitindo 3 feixes de luz (iluminante D65) sobre a superfície do mesmo, obtendo-se assim os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Repetiu-se este procedimento nos restantes provetes cerâmicos. Para cada um dos provetes foram executadas 3 medições ao longo do comprimento dos mesmos (figura 4.11).

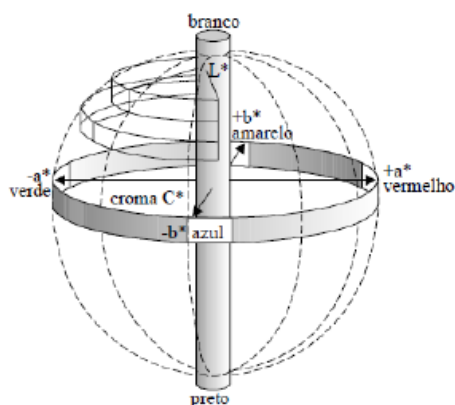


**Figura 4.10** - Processo de calibração do colorímetro.



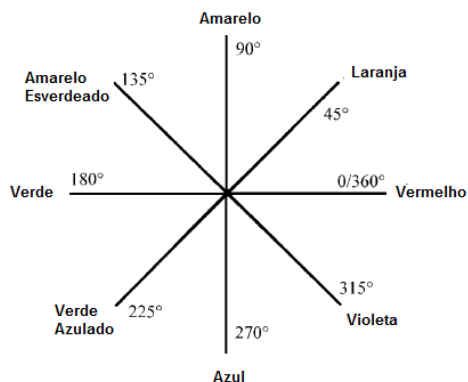
**Figura 4.11** – Medição da cor dos provetes cerâmicos, utilizado o colorímetro.

Na indústria cerâmica, o sistema de medidas colorimétricas mais frequentemente utilizado é o CIELAB, sendo este mesmo sistema recomendado pela CIE (Comissão Internationale d'Eclairage). Este sistema define a cor através de valores que são representados a partir de coordenadas X,Y e Z os quais são posteriormente convertidos pelo sistema num espaço uniforme de cor para as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (figura 4.12). O eixo  $L^*$  representa a luminosidade que varia entre 0 (preto) e 100 (branco), ou seja, representa o percurso do espaço da cor desde o preto ao branco. O eixo  $a^*$  representa a variação entre o verde, valores negativos, e o vermelho, valores positivos. Já o eixo  $b^*$  representa a variação entre o azul, valores negativos e o amarelo, valores positivos. Tanto eixo  $a^*$  como a  $b^*$  representam essencialmente eixos de cromaticidade, ambos variando entre -120 e 120 (Machado *et al.*, 1997).



**Figura 4.12** – Diagrama do sólido de cor no espaço  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (Fonte: Machado, Hotza, & Bergmann, 1997).

Estes autores referem ainda que a cromaticidade pode ser melhor representada e discutida em termos de cromaticidade ( $C^*$ ) e o ângulo de tonalidade ( $h^0$ ), os quais representam a saturação de cor e a tonalidade, respetivamente. De uma forma mais detalhada,  $C^*$  corresponde à distância entre a sua coordenada (a,b) e a origem acromática (0,0) e o  $h^0$  é medido em graus numa escala de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  caminhando no sentido anti-horário a partir do eixo positivo de  $a^*$ , no vermelho a  $0^\circ$ , passando pelo eixo positivo de  $b^*$ , no amarelo a  $90^\circ$ , contornando e passando pelo verde  $180^\circ$ , pelo azul  $270^\circ$  voltando ao vermelho  $0^\circ$ - $360^\circ$ , (figura 4.13), (Machado *et al.*, 1997).



**Figura 4.13** – Plano de tonalidades (Adaptado de: Machado, Hotza, & Bergmann, 1997).



## 5 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios laboratoriais executados sobre os provetes cerâmicos com diferentes percentagens de resíduo e cozidos a diferentes temperaturas. Estes resultados representam a média dos valores obtidos em cada um dos ensaios, sendo apresentados sob a forma de gráficos de modo a facilitar a sua análise.

### 5.1 Limites de Consistência

#### 5.1.1 Limite de Plasticidade

Segundo (Galhano, 1999), o limite de plasticidade para a mistura com 100% de argila e 0% de resíduo incorporado corresponde a 25%.

Nas tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 encontram-se todos os valores das pesagens necessárias ao cálculo dos limites de plasticidade para as misturas com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo, respetivamente. O limite de plasticidade para cada mistura foi determinado efetuando a média dos teores de humidade obtidos, sendo expresso em percentagem.

**Tabela 5.1** - Limite de plasticidade para a mistura com 95% de argila cinzenta e 5% de resíduo.

Número Cápsula	Peso Cápsula (g)	Peso Amostra Húmida+ Cápsula (g)	Peso Amostra Seca+ Cápsula (g)	Peso Amostra Húmida (g)	Peso Amostra Seca (g)	Teor de Humidade (%)
1	23,054	23,93	23,788	0,876	0,734	19,346
2	23,075	23,735	23,623	0,660	0,548	20,438
3	23,008	23,565	23,474	0,557	0,466	19,528
4	23,638	24,45	24,316	0,812	0,678	19,764
5	22,874	23,462	23,362	0,588	0,488	20,492
6	22,587	22,919	22,861	0,332	0,274	21,168
7	23,037	23,842	23,698	0,805	0,661	21,785
						<b>LP=20,360</b>

**Tabela 5.2** - Limite de plasticidade para a mistura com 90% de argila cinzenta e 10% de resíduo.

Número Cápsula	Peso Cápsula (g)	Peso Amostra húmida + Cápsula (g)	Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	Peso Amostra Húmida (g)	Peso Amostra Seca (g)	Teor de Humidade (%)
1	23,054	23,561	23,48	0,507	0,426	19,014
2	23,335	23,969	23,858	0,634	0,523	21,224
3	23,008	23,592	23,488	0,584	0,48	21,667
4	23,638	24,28	24,168	0,642	0,53	21,132
5	22,874	23,49	23,385	0,616	0,511	20,548
6	22,587	23,298	23,17	0,711	0,583	21,955
7	23,037	23,663	23,559	0,626	0,522	19,923
						<b>LP=20,780</b>

**Tabela 5.3** - Limite de plasticidade para a mistura com 85% de argila cinzenta e 15% de resíduo.

Número Cápsula	Peso Cápsula (g)	Peso Amostra húmida + Cápsula (g)	Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	Peso Amostra Húmida (g)	Peso Amostra Seca (g)	Teor de Humidade (%)
1	23,054	23,98	23,809	0,926	0,755	22,649
2	23,148	23,763	23,646	0,615	0,498	23,494
3	23,335	23,968	23,85	0,633	0,515	22,913
4	23,638	24,572	24,406	0,934	0,768	21,615
5	22,874	23,659	23,518	0,785	0,644	21,894
6	22,587	23,519	23,345	0,932	0,758	22,955
7	23,037	24,162	23,966	1,125	0,929	21,098
						<b>LP=22,374</b>

**Tabela 5.4** - Limite de plasticidade para a mistura com 80% de argila cinzenta e 20% de resíduo.

Número Cápsula	Peso Cápsula (g)	Peso Amostra húmida + Cápsula (g)	Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	Peso Amostra Húmida (g)	Peso Amostra Seca (g)	Teor de Humidade (%)
1	22,943	23,473	23,373	0,530	0,43	23,256
2	23,075	23,598	23,492	0,523	0,417	25,420
3	23,335	23,992	23,86	0,657	0,525	25,143
4	23,638	24,443	24,285	0,805	0,647	24,420
5	22,874	23,697	23,544	0,823	0,67	22,836
6	22,587	23,326	23,182	0,739	0,595	24,202
7	23,037	24,058	23,86	1,021	0,823	24,058
						<b>LP=24,191</b>

### 5.1.2 Limite de Liquidez

Segundo (Galhano, 1999), o limite de liquidez da mistura com 100% de argila e 0% de resíduo incorporado, corresponde a 35%, (**LL (0% de resíduo) = 35%**).

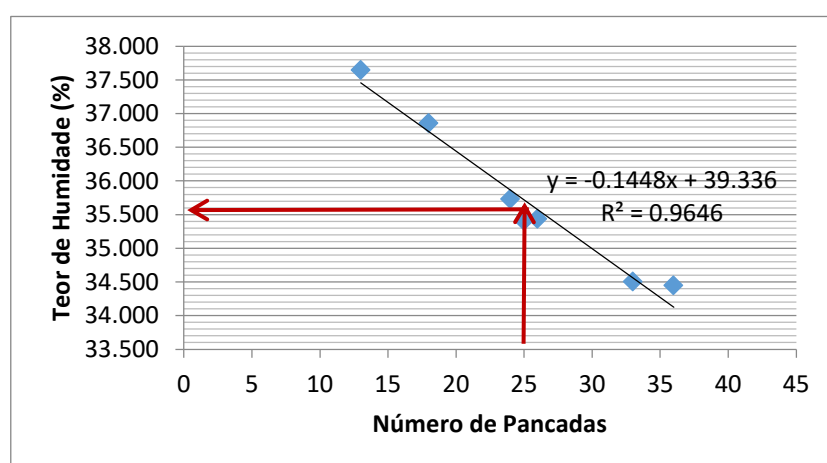
Nas tabelas 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 são apresentados todos os valores das pesagens necessários ao cálculo dos limites de liquidez para as misturas com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo, respetivamente. Com base nos resultados apresentados nestas mesmas tabelas foi possível traçar-se as curvas que relacionam os teores em humidade com os respetivos números de pancadas. O limite de liquidez corresponde ao teor de água correspondente a 25 pancadas, pelo que utilizando as equações das linhas de tendência, e ao substituir-se o x por 25, conseguiu-se determinar os limites de liquidez das misturas com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo, os quais podem ser observados nos gráficos apresentados nas figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, respetivamente.

**Tabela 5.5** - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 95% de argila e 5% de resíduo.

Número Cápsula	1	2	3	4	5	6	7
Peso Cápsula (g)	23,054	23,148	23,075	23,008	23,638	22,874	22,587
Nº de Pancadas	33	36	26	25	24	18	13
Peso Amostra Húmida + Cápsula (g)	26,804	26,407	25,762	25,253	26,263	25,388	24,887
Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	25,842	25,572	25,059	24,666	25,572	24,711	24,258
Peso Amostra Húmida (g)	3,75	3,259	2,687	2,245	2,625	2,514	2,3
Peso Amostra Seca (g)	2,788	2,424	1,984	1,658	1,934	1,837	1,671
Teor em Humidade (%)	34,505	34,447	35,433	35,404	35,729	36,854	37,642

Admitindo os resultados dos teores de humidade e respetivo número de pancadas, apresentados na tabela 5.5, foi possível efetuar a curva que relaciona estes dois componentes, e que se encontra representada na figura 5.1.

A partir desta curva foi possível determinar o limite de liquidez para a mistura com 95% de argila cinzenta e 5% de resíduo, ao substituir-se na respetiva equação o x pelo número 25, obtendo-se assim o teor de humidade correspondente a 25 pancadas.



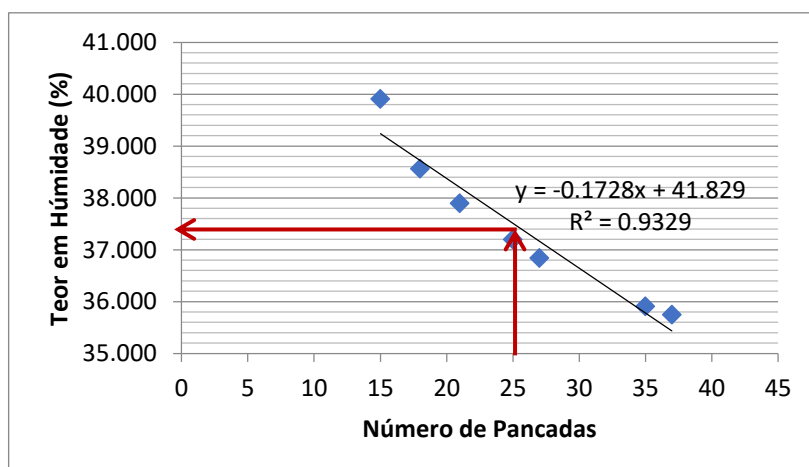
**Figura 5.1** - Determinação do LL para a mistura com 95% de argila cinzenta e 5% de resíduo.

Através da equação da reta observada na figura 5.1 foi possível calcular o limite de liquidez para a mistura com 95% de argila e 5% de resíduo, substituindo-se na equação o x pelo número 25, assim verifica-se que o limite de liquidez definido como o teor em humidade que corresponde a 25 pancadas, para esta mistura, é:

$$y = -0,1448x + 39,336 \Leftrightarrow LL = -0,1448 \times (25) + 39,336 \Leftrightarrow \text{LL (5\% de resíduo)} = 35,716\%$$

**Tabela 5.6** - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 90% de argila e 10% de resíduo.

Número Cápsula	1	2	3	4	5	6	7
Peso Cápsula (g)	46,769	46,428	46,018	47,178	48,565	48,719	51,245
Nº de Pancadas	37	35	27	25	21	18	15
Peso Amostra Húmida + Cápsula (g)	49,579	48,82	48,685	50,35	52,113	51,493	54,239
Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	48,839	48,188	47,967	49,49	51,138	50,721	53,385
Peso Amostra Húmida (g)	2,81	2,392	2,667	3,172	3,548	2,774	2,994
Peso Amostra Seca (g)	2,07	1,76	1,949	2,312	2,573	2,002	2,14
Teor em Humidade (%)	35,749	35,909	36,839	37,197	37,894	38,561	39,907



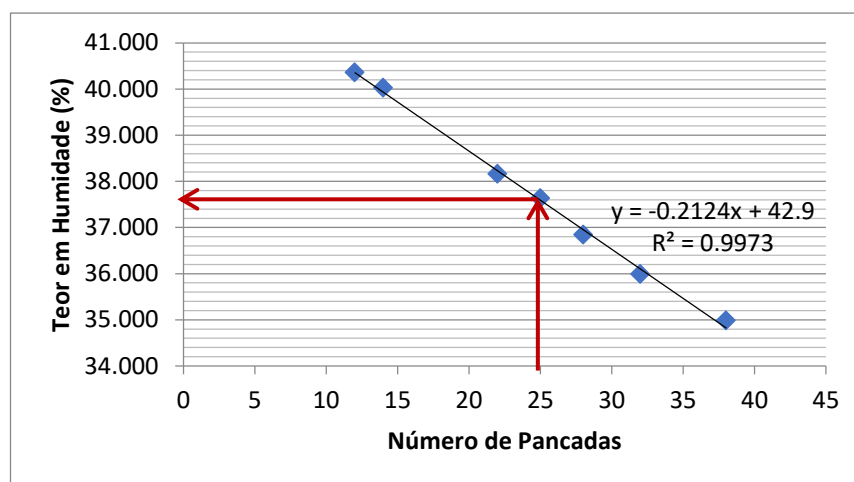
**Figura 5.2** - Determinação do LL para a mistura com 90% de argila cinzenta e 10% de resíduo.

A partir da equação da reta representada na figura 5.2 calculou-se o limite de liquidez para a mistura com 90% de argila e 10% de resíduo, substituindo-se novamente na equação o x pelo número 25. Verifica-se então que o limite de liquidez definido como o teor em humidade que corresponde a 25 pancadas, para esta mistura, é:

$$y = -0,1728x + 41,829 \Leftrightarrow LL = -0,1728 \times (25) + 41,829 \Leftrightarrow \text{LL (10\% de resíduo)} = 37,509\%$$

**Tabela 5.7** - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 85% de argila e 15% de resíduo.

Número Cápsula	1	2	3	4	5	6	7
Peso Cápsula (g)	46,769	46,428	46,018	47,178	48,565	51,032	48,719
Nº de Pancadas	38	32	28	25	22	14	12
Peso Amostra Húmida + Cápsula (g)	49,69	49,039	48,618	50,016	51,067	53,705	51,418
Peso Amostra Seca + Cápsula (g)	48,933	48,348	47,918	49,24	50,376	52,941	50,642
Peso Amostra Húmida (g)	2,921	2,611	2,6	2,838	2,502	2,673	2,699
Peso Amostra Seca (g)	2,164	1,92	1,9	2,062	1,811	1,909	1,923
Teor em Humidade (%)	34,982	35,990	36,842	37,633	38,156	40,021	40,354



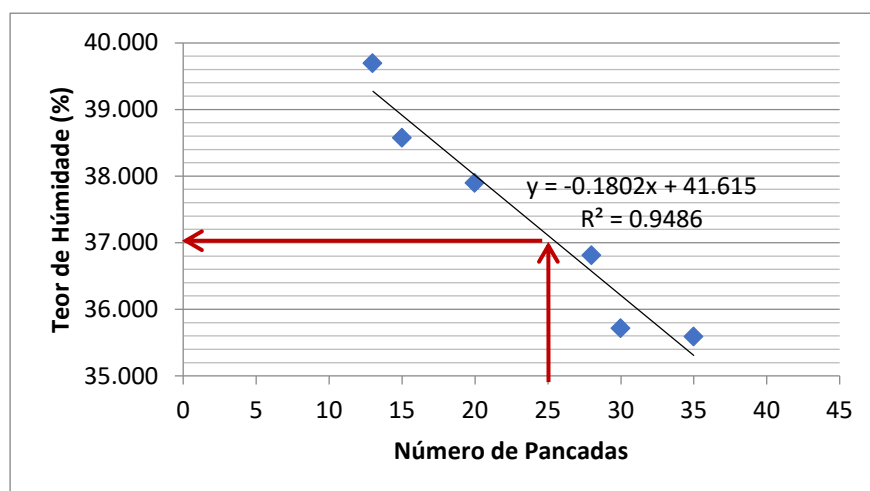
**Figura 5.3** - Determinação do LL para a mistura com 85% de argila cinzenta e 15% de resíduo.

Ao substituir-se na equação da reta representada na figura 5.3, o x pelo número 25 permitiu o cálculo do limite de liquidez para a mistura com 85% de argila e 15% de resíduo. Verifica-se então que o limite de liquidez definido como o teor em humidade que corresponde a 25 pancadas, para esta mistura, é:

$$y = -0,2124x + 42,9 \Leftrightarrow LL = -0,2124 \times (25) + 42,9 \Leftrightarrow \text{LL (15\% de resíduo)} = 37,59\%$$

**Tabela 5.8** - Valores das pesagens necessários ao cálculo do LL para a mistura com 80% de argila e 20% de resíduo.

Cápsula	1	2	3	4	5	6
<b>Peso Cápsula (g)</b>	46.769	46.428	46.018	47.178	48.565	51.032
<b>Nº de Pancadas</b>	35	30	28	20	15	13
<b>Peso Amostra Húmida + Cápsula (g)</b>	49.051	49.202	48.642	49.958	51.694	53.844
<b>Peso Amostra Seca + Cápsula (g)</b>	48.452	48.472	47.936	49.194	50.823	53.045
<b>Peso Amostra Húmida (g)</b>	2.282	2.774	2.624	2.78	3.129	2.812
<b>Peso Amostra Seca (g)</b>	1.683	2.044	1.918	2.016	2.258	2.013
<b>Teor em Humidade (%)</b>	35.591	35.714	36.809	37.897	38.574	39.692



**Figura 5.4** - Determinação do LL para a mistura com 80% de argila cinzenta e 20% de resíduo.

Tal como foi feito para as misturas com 5%, 10% e 15%, o limite de liquidez para a mistura com 80% de argila cinzenta e 20% de resíduo, foi calculado substituindo na equação da reta apresentada na figura 5.4, o x pelo número 25. Verifica-se assim que o limite de liquidez para esta mistura é:

$$y = -0.1802x + 41.615 \Leftrightarrow LL = -0.1802 \times (25) + 41.615 \Leftrightarrow \text{LL (20\% de resíduo)} = 37.11\%$$

Como foi possível observar na figura 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, os  $R^2$  dos modelos utilizados para se ajustarem às amostras estão muito próximos de 1, o que indica um bom ajuste dos modelos “regressão linear” às amostras examinadas, validando deste modo os resultados obtidos.

### 5.1.3 Índice de Plasticidade

A partir dos valores dos limites de liquidez e de plasticidade para a argila pura e para as misturas com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo, calculados anteriormente, foi possível determinar os respectivos índices de plasticidade para cada uma destas misturas.

Na tabela 5.9, encontram-se representados todos os valores relativos aos limites de liquidez e de plasticidade das várias misturas e respetivo índice de plasticidade.

**Tabela 5.9** - Resultados dos LL, LP e IP para as misturas com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo.

Misturas	Limite de Liquidez (LL)	Limite de Plasticidade (LP)	Índice de Plasticidade (IP)
0%	35	25	10
5%	36	20	15
10%	38	21	17
15%	38	22	15
20%	37	24	13

Com base na classificação de Jenkins (*in* Caputo, 1988), e observando os índices de plasticidade obtidos para as várias misturas observados na tabela 5.9, conclui-se que não há uma variação apreciável no que respeita aos índices de plasticidade das diferentes misturas, as quais apresentam valores superior a 15% pelo que as misturas com 5%, 10% e 15% são classificadas como sendo “altamente plásticas”, à exceção das misturas com 0% e 20% de resíduo cujos índices de plasticidade é da ordem dos 10% e 13%, respetivamente, sendo classificada como “medianamente plástica”.

Após a determinação dos limites de consistência, nomeadamente limites de liquidez, de plasticidade e índices de plasticidade, foi possível, no gráfico apresentado na figura 5.5, proposto por Gippini (1969), avaliar a trabalhabilidade de cada argila, bem como determinar qual a aplicação a dar. Este gráfico propõe 2 domínios, um em que a trabalhabilidade é ótima para as argilas que se localizem no domínio C, outro em que a trabalhabilidade é adequada para as argilas que se localizem no domínio D. Ao observar-se o gráfico da figura 5.5, verifica-se que a argila cinzenta com mistura de 5%, 10% e 15% de resíduo, se localiza dentro do domínio C, apresentando assim uma ótima trabalhabilidade, podendo ser utilizada para a produção de tijolos e porcelana. É de destacar a mistura com 90% de argila e 10% de resíduo, a qual apresenta uma melhor trabalhabilidade. Já a mistura que apresenta o pior resultado em termos de tra-

balhabilidade comparativamente às restantes percentagens, é a mistura com 0% de resíduo, que localiza-se na fronteira do domínio D, seguida da mistura com 20% de resíduo, que se situa dentro do domínio D em que a trabalhabilidade é considerada adequada.

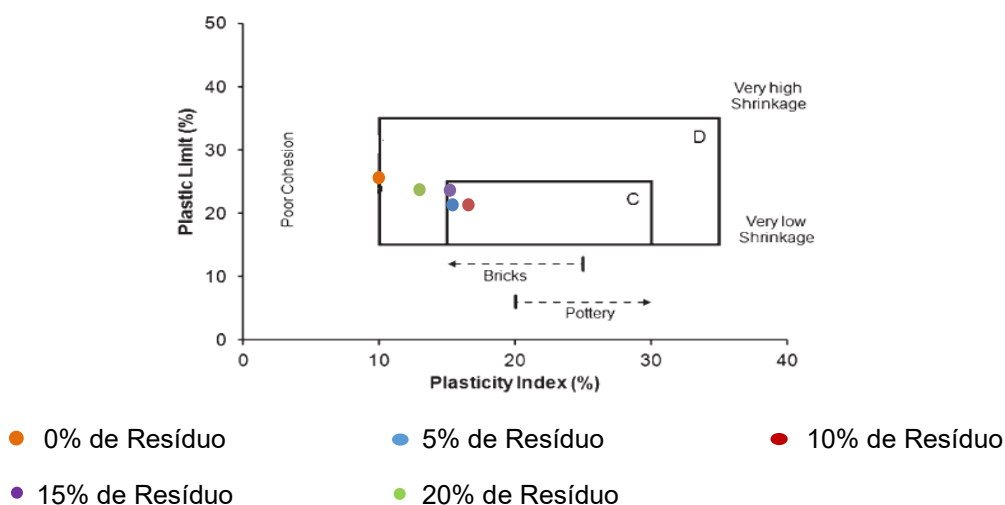


Figura 5.5 - Domínios de Gippini, (adapato de: Gippini, 1969).

## 5.2 Análise da Retração Linear Térmica dos Provetes Cerâmicos

No gráfico apresentado na figura 5.6 é possível observar-se as retrações dos provetes cerâmicos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo em função da temperatura de cozedura, nomeadamente 900°C, 1000°C e 1100°C.

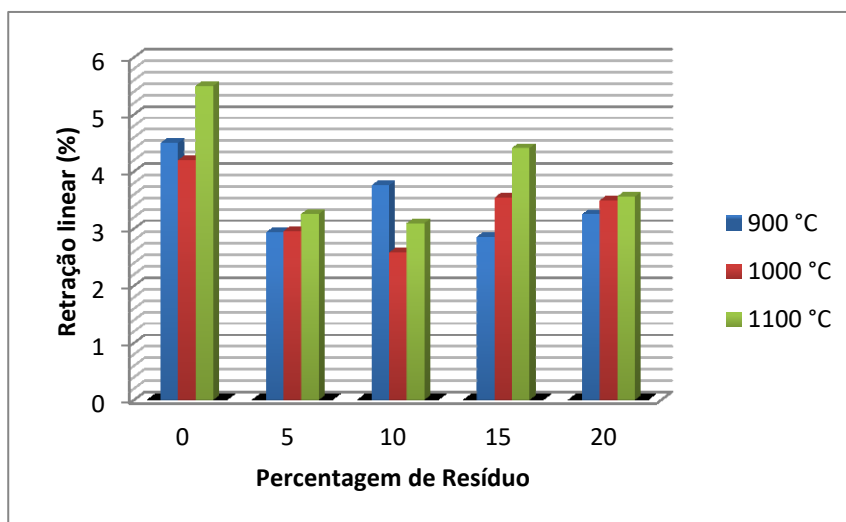


Figura 5.6 – Retração média dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

Ao observarmos o gráfico apresentado na figura 5.6, é possível verificar que os provetes cozidos à temperatura mais baixa, nomeadamente de 900°C e 1000°C são os que sofreram de um modo geral as menores retrações ao passo que os provetes que foram cozidos à temperatura mais elevada, ou seja, de 1100°C, apresentam geralmente uma retração linear média mais elevada comparativamente às restantes temperaturas de 900°C e 1000°C. Este facto pode ser devido ao tempo a que os provetes cerâmicos foram sujeitos a elevadas temperaturas, aspeto que possivelmente promoveu uma maior retração nos provetes.

Antes de se proceder à cozedura dos provetes cerâmicos às diferentes temperaturas, programou-se a mufla de forma a efetuar-se o aquecimento durante duas horas desde a temperatura ambiente até aos 573°C, a uma velocidade de aquecimento da ordem dos 4,775°C/minuto, uma vez que se trata de uma temperatura crítica onde ocorre a transformação do quartzo  $\alpha$  para o quartzo  $\beta$ . Esta conversão leva a uma expansão rápida nas peças cerâmicas, pelo que é necessário reduzir a velocidade de aquecimento de maneira a evitar ruturas nos provetes (Canotilho, 2003). De seguida, a temperatura foi gradualmente aumentando até atingir o patamar previamente estabelecido, ou seja, até aos 900°C, 1000°C ou 1100°C. Os provetes cerâmicos permaneceram neste mesmo patamar durante 1 hora, ou seja, foram sujeitos à temperatura máxima inicialmente estabelecida durante 1 hora. Por fim, desligou-se o forno, dando-se o arrefecimento gradual até atingir-se a temperatura ambiente. É de destacar que quanto mais elevada for a temperatura de cozedura mais tempo é necessário para o arrefecimento dos provetes cerâmicos pelo que o tempo de arrefecimento para a temperatura de 1100°C, foi muito superior ao tempo de arrefecimento para 900°C e 1000°C, promovendo desde modo a ocorrência de reações físico-químicas nos provetes cerâmicos o que leva conseqüentemente a uma maior contração dos mesmos, como é exemplo a transformação do quartzo  $\beta$  em quartzo  $\alpha$ , a partir dos 573°C, durante o processo de arrefecimento, fenómeno este acompanhado por uma rápida contração na ordem dos 2%, (Canotilho, 2003). Para além deste facto, existe ainda a possibilidade de ocorrer vitrificação nos provetes cerâmicos cozidos à temperatura de 1100°C, promovendo desta forma uma maior retração.

A partir dos resultados apresentados na figura 5.6 verifica-se também uma melhoria significativa desta propriedade com a adição de resíduo, uma vez que os provetes cerâmicos com 0% de resíduo, cozidos às diferentes temperaturas, exibem retrações lineares muito superiores comparativamente aos provetes com incorporação de 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo.

A melhor situação verificada, foram os provetes com 10% de resíduo incorporado, cozidos à temperatura de 1000°C, os quais apresentam os menores valores de retração, sendo a sua retração linear média de 2,6%. Já a pior situação verificada foram os provetes com 0% de resíduo cozidos a 1100°C, cujo valor de retração linear média atinge os 5,5%, representando os mais elevados valores de retração obtidos.

Verifica-se que a diferença respeitante aos valores de retração linear dos provetes cerâmicos

com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo incorporado é da ordem de 1%, não exibindo portanto alterações significativas, ao ponto de justificar desprezar-se qualquer uma destas misturas.

### 5.3 Análise Percentual da Perda de Massa Após Cozedura

No gráfico da figura 5.7 é possível observar a massa perdida dos provetes cerâmicos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo em função da temperatura de cozedura, nomeadamente 900°C, 1000°C e 1100°C.

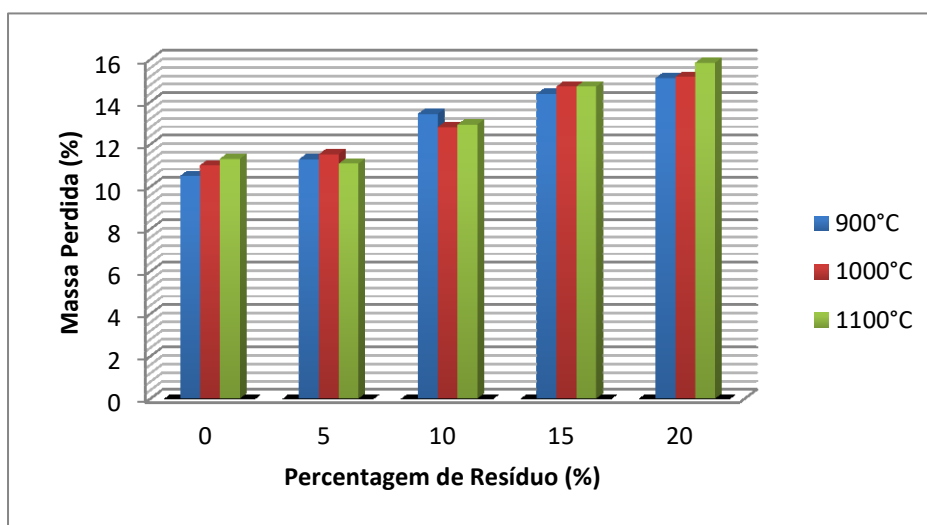


Figura 5.7 – Massa perdida dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

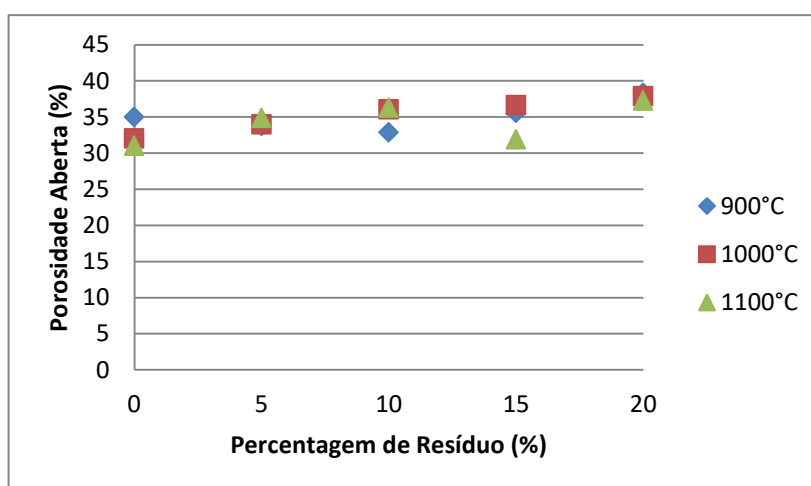
Observando o gráfico da figura 5.7, é possível concluir que existe uma correlação entre a perda de massa percentual e a quantidade de resíduo incorporado. Pode-se inferir que quanto maior é a percentagem de resíduo maior a massa percentual perdida.

Esta ocorrência pode ser explicada devido ao aumento da presença de carbonato de cálcio, à medida que aumenta a percentagem do resíduo incorporado nos provetes cerâmicos. O resíduo proveniente da indústria transformadora, nomeadamente dos processos de serragem e polimento de calcários utilizados para fins ornamentais, é composto por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) o qual é decomposto em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre os 600°C e os 1000°C (Sena da Fonseca *et al.*, 2013), sendo esta reação química de decomposição térmica designada por calcinação. Devido a este facto, é expetável que a massa percentual perdida seja superior nos provetes com uma maior percentagem de resíduo, quando cozidos às temperaturas de 900°C, 1000°C ou 1100°C, comparativamente aos provetes cerâmicos com menor percentagem de resíduo, os quais apresentam consequentemente, uma menor quantidade de carbonato de cálcio.

## 5.4 Porosidade Aberta, Absorção de Água e Massa Volúmica Aparente

Relativamente à porosidade aberta pretende-se relacionar a porosidade aberta dos provetes cerâmicos com a percentagem de resíduo incorporado, e com a temperatura de cozedura a que os provetes foram sujeitos.

No gráfico apresentado na figura 5.8 relaciona a porosidade aberta dos provetes cerâmicos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo e com a temperatura de cozedura a 900°C, 1000°C e 1100°C.

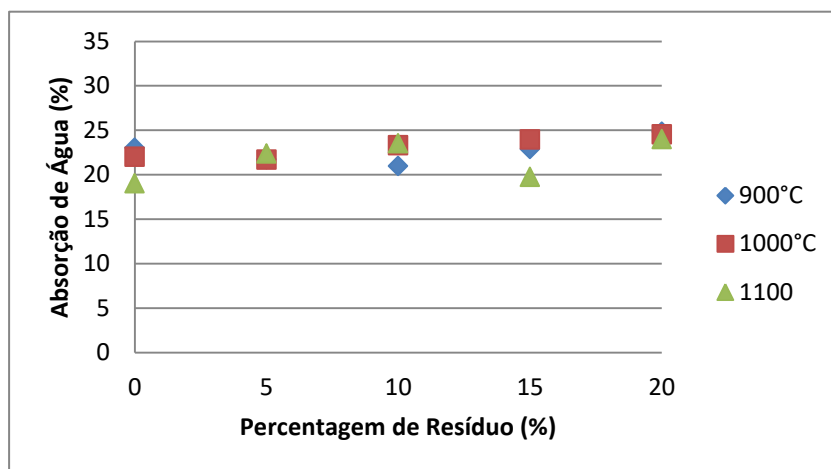


**Figura 5.8** – Porosidade aberta dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

Analisando o gráfico da figura 5.8 verifica-se que existe uma tendência para o aumento da porosidade aberta com o aumento da quantidade de resíduo incorporado. Tal aspeto foi também evidenciado em projetos relacionados com a incorporação de resíduos na cerâmica, como são exemplos os trabalhos de (Sena da Fonseca *et al.*, 2013) e de (Sena da Fonseca *et al.*, 2014). Estes resultados são expetáveis devido ao facto que durante o processo de cozedura, ocorre o processo de calcinação, transformando o carbonato de cálcio em óxido de cálcio libertando dióxido de carbono, pelo que é natural que se evidencie uma maior porosidade aberta nos provetes que apresentem maiores quantidades de resíduo em relação aos provetes compostos por uma menor percentagem do mesmo.

Segundo Sena da Fonseca (2012), quanto maior for a porosidade aberta, maior será a superfície específica e melhor serão as condições de fixação por colagem de um ladrilho. No entanto, pode indicar elevados valores de permeabilidade. Por ventura, pode potenciar por exemplo a penetração de sais para o seu interior, com todas as suas implicações, diminuindo assim a resistência à degradação das peças cerâmicas.

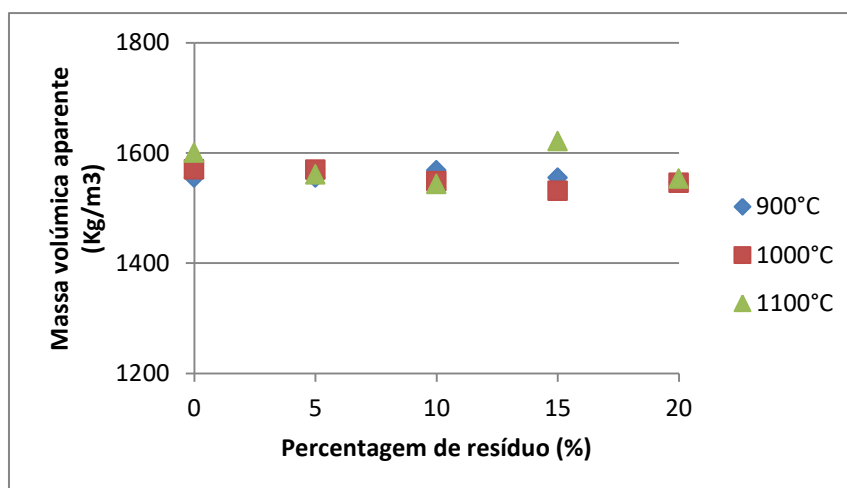
Na figura 5.9 encontra-se apresentado o gráfico que relaciona a absorção de água com a quantidade de resíduo incorporado e com a temperatura de cozedura a que os provetes foram sujeitos.



**Figura 5.9** – Absorção de água dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

A porosidade aberta aumentou com o acréscimo da quantidade de resíduo, o que levou naturalmente a um conseqüente aumento da absorção de água. Com base na observação e análise da figura 5.9, é evidente que a absorção de água tendencialmente aumenta com o aumento da percentagem de resíduo incorporado.

Para finalizar a figura 5.10 apresenta um gráfico que relaciona a massa volúmica aparente com as várias temperaturas de cozedura e percentagens de resíduo incorporado nos provetes cerâmicos.



**Figura 5.10** – Massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

Com base na observação da figura 5.10, verifica-se que não houve variação significativa nos valores relativos à massa volúmica aparente, apesar de se observar que a massa volúmica aparente tendencialmente diminui com percentagens de resíduos crescentes.

Como já referido anteriormente, o processo de cozedura dos provetes cerâmicos às várias temperaturas, levou a um aumento da porosidade, diminuindo a compactação das partículas e promovendo uma menor densificação dos provetes cerâmicos. É de destacar que a massa volúmica aparente, está inversamente relacionada com a porosidade aberta, uma vez que quanto maior for a porosidade, isto é, quantos mais espaços vazios os provetes exibirem, menor será consequentemente a sua massa volúmica aparente. Tendo em consideração os resultados obtidos da porosidade aberta e absorção de água dos provetes, e verificando que ambos aumentam com o aumento da percentagem de resíduo é portanto expectável que a massa volúmica aparente tendencialmente decresça com a adição de resíduo.

Segundo Gomes (2002), os materiais cerâmicos podem ser classificados de acordo com o seu grau de porosidade. Assim, os cerâmicos que são considerados porosos são aqueles que apresentam valores de absorção de água compreendidos entre os 10% e os 20% em peso, ao cabo que os que são considerados não porosos têm valores de absorção de água inferiores a 10%.

Segundo a classificação proposta por Palmonari & Nasseti (1993), com base na aplicação, os materiais cerâmicos podem ser classificados em: cerâmicos estruturais (tijolos e telhas), cerâmicos de revestimento e pavimento (mosaicos e azulejos), cerâmicos sanitários e cerâmicos de mesa e decoração (faiança e porcelana). Esta classificação está diretamente relacionada com o campo de aplicação dos materiais cerâmicos que varia em função de uma série de parâmetros, nomeadamente o grau de porosidade, revestimento (presença de vidro ou não), cor da pasta (corada ou branca) e tipologia das matérias-primas.

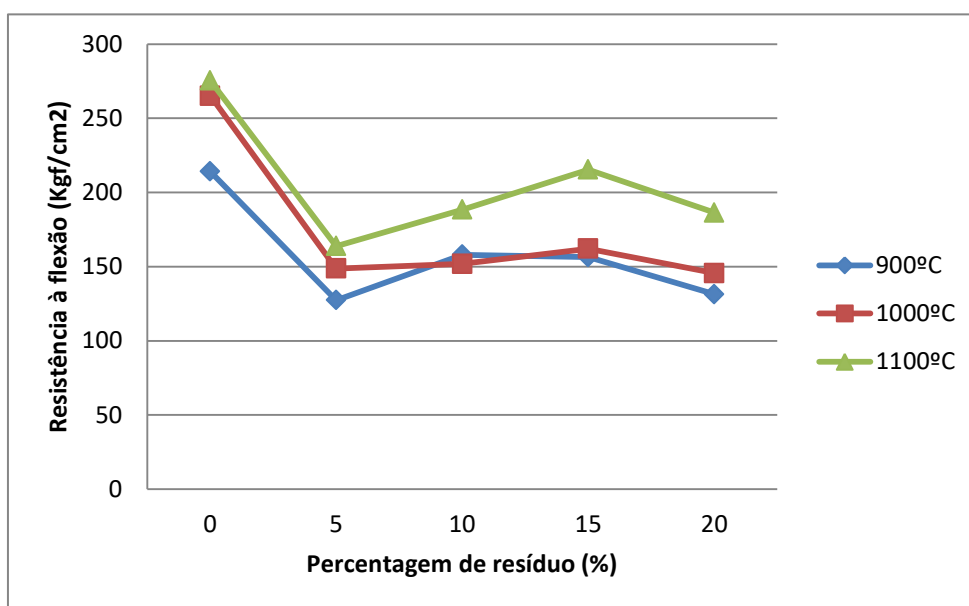
Tendo em conta os valores obtidos referentes à absorção de água, que variam entre os 19% para os provetes com incorporação de 0% de resíduo e 100% de argila, cozidos à temperatura de 1100°C e 25% para os provetes compostos por 20% de resíduo e 80% de argila, cozidos à temperatura de 900°C, Gomes (2002), recomenda como campo de aplicação revestimento vidrado “pavimentos e revestimentos cerâmicos”, cuja gama de cozedura varia entre os 920°C e 980°C, uma vez que podem-se utilizar produtos cerâmicos porosos com valores de absorção de água superiores a 10%. Outro possível campo de aplicação sugerido é revestimento sem vidro “tijolo e telha”, ou seja, cerâmicos estruturais compostos por produtos de cor mais ou menos avermelhada, porosos, sem vidro e que são cozidos à temperatura entre os 850°C e os 1000°C, (Gomes, 2002, p. 114 e p. 179).

Esta classificação (Gomes, 2002), é meramente indicativa considerando possíveis aplicações para uma vasta gama de produtos cerâmicos. Os cerâmicos desta investigação apesar de apresentarem valores de absorção de água até 5% acima dos 20%, há que considerar a possi-

bilidade de adicionar certo tipo de produtos que levam os cerâmicos para valores mais adequados e aceitáveis pelas empresas, pelo que esta classificação não deverá ser fechada e estanque. Por esta mesma razão, não se justifica a impossibilidade da utilização destes cerâmicos, nos campos de aplicação referidos anteriormente.

## 5.5 Análise da Resistência à Flexão sob Carga Centrada

Os provetes com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% cozidos às várias temperaturas, nomeadamente de 900°C, 1000°C e 1100°C, foram sujeitos ao ensaio de flexão sob carga centrada de modo a efetuar-se uma caracterização mecânica dos mesmos. Os resultados relativos a este parâmetro, encontram-se representados no gráfico da figura 5.11. Este gráfico, relaciona essencialmente a resistência à flexão, expressa em  $\text{kgf/cm}^2$ , com a quantidade de resíduo incorporado e temperaturas a que os provetes foram cozidos.



**Figura 5.11** - Resistência à flexão sob carga centrada dos provetes cerâmicos em função da temperatura de cozedura.

Com base nos resultados da resistência à flexão sob carga centrada, apresentados na figura 5.11, é possível observar, comparativamente aos 0%, uma diminuição da resistência à flexão com a adição de resíduo incorporado. No entanto, pode-se observar que existe um aumento tendencial da resistência à flexão em relação às percentagens de 5%, 10%, 15%, e 20%, sendo que a percentagem com 15% de resíduo incorporado à temperatura de 1100°C é a que apresenta os melhores resultados, estando na ordem dos  $215 \text{ kgf/cm}^2$ .

Como referido anteriormente, a porosidade aberta e conseqüentemente a absorção de água, aumentaram com o aumento das percentagens de resíduo incorporado, fenómeno este, explicado pelo processo de calcinação que ocorreu aquando a cozedura dos provetes cerâmicos, diminuindo portanto a massa volúmica aparente dos mesmos, pelo que é natural que ocorra a diminuição da resistência à flexão dos respetivos provetes. Por outras palavras, a tendência para a diminuição da resistência à flexão observada na figura 5.11, traduz-se pelo aumento do volume de poros abertos, provocado pelo processo de calcinação durante o cozimento dos provetes cerâmicos, associado à adição de resíduo.

Constata-se ainda que os provetes cozidos à temperatura de 1100°C são aqueles que apresentam maior resistência à flexão relativamente aos que foram cozidos às temperaturas mais baixas, sendo que os provetes que foram sujeitos a temperaturas de queima na ordem dos 900°C, são os que apresentam os menores valores de resistência à flexão. Este fenómeno pode ser explicado pelas reações físico-químicas que ocorrem nos provetes cerâmicos durante o seu cozimento. Assim, segundo Canotilho (2003), para temperaturas de queima acima de 980°C os provetes cerâmicos obtêm uma microestrutura mais densa, levando conseqüentemente à redução da porosidade aberta no seu interior. A partir desta temperatura ocorre cristalização na massa de argila, que consiste na reorganização (cristalização) da estrutura entretanto amorfa da argila, pelo que quanto maior for esta cristalização, maior é a resistência mecânica dos corpos cerâmicos, o que explica o facto dos provetes cozidos a 1000°C apresentarem valores de resistência à flexão mais elevados comparativamente aos cozidos a 900°C. Só a partir dos 1100°C é que se inicia o processo de vitrificação que consiste num processo de fusão gradual, onde o líquido que é formado constitui vidro quando arrefece, o qual é um importante agente ligante que confere rigidez ao produto cerâmico acabado (Gomes, 2002). Por esta razão, é expectável a melhoria da resistência mecânica dos provetes cozidos à temperatura de 1100°C relativamente aos restantes provetes, cozidos às temperaturas mais baixas de 900°C e 1000°C.

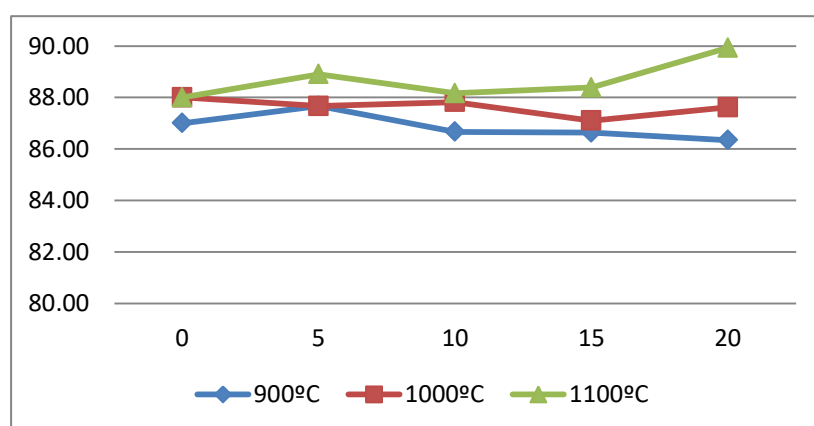
## 5.6 Análise da Cor

Todos os provetes com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo, cozidos às diferentes temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, foram sujeitos ao ensaio de colorimetria de modo a caracterizar-se a cor dos mesmos. Na tabela 5.10 encontram-se representados os resultados obtidos do ensaio de colorimetria, nomeadamente os valores médios das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , dos provetes cerâmicos com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo e cozidos a 900°C, 1000°C e 1100°C.

**Tabela 5.10** – Resultados obtidos do ensaio de colorimetria, sistema CIELAB.

Percentagens	Coordenadas	900°C	1000°C	1100°C
0	L*	87.00	88.00	88.00
	a*	4.00	3.00	1.00
	b*	13.00	10.00	12.00
5	L*	87.66	87.66	88.90
	a*	4.08	4.08	0.79
	b*	12.00	12.00	9.40
10	L*	86.66	87.82	88.16
	a*	5.32	3.45	0.35
	b*	15.08	10.64	7.55
15	L*	86.64	87.10	88.39
	a*	4.33	3.98	0.00
	b*	12.51	10.07	5.44
20	L*	86.34	87.62	89.93
	a*	4.85	3.35	-0.06
	b*	13.23	9.76	5.06

Os gráficos das figuras 5.12, 5.13 e 5.14, relacionam os valores obtidos das coordenadas L\*, a\* e b\*, com as temperaturas de cozedura e percentagens de resíduo incorporado.

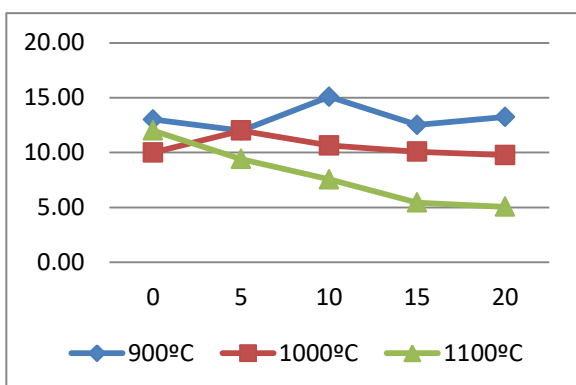


**Figura 5.12** – Valores da luminosidade dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura.

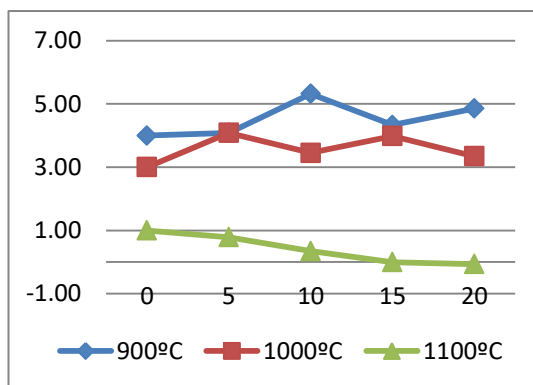
Ao observar a figura 5.12 é possível constatar que os provetes cerâmicos cozidos à temperatura de 1100°C, são aqueles que apresentam os maiores valores de luminosidade (L\*), sendo os provetes que mais se aproximam do branco.

Em relação aos restantes provetes, cozidos a 900°C e 1000°C, apresentam também valores de luminosidade elevada, aproximando-se do branco, embora essa luminosidade seja inferior à dos provetes cozidos a 1100°C. É de salientar ainda que os provetes cerâmicos cozidos à temperatura mais baixa são os que apresentam valores de luminosidade mais baixos.

Tendencialmente, para as temperaturas de queima mais baixas (900°C e 1000°C), observa-se um decréscimo da luminosidade com o acréscimo de resíduo, contrariamente aos provetes que foram cozidos à temperatura mais elevada os quais apresentam uma subida tendencial dos valores de luminosidade à medida que a quantidade de resíduo incorporado aumenta.



**Figura 5.14** - Valores da coordenada b\* dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura.

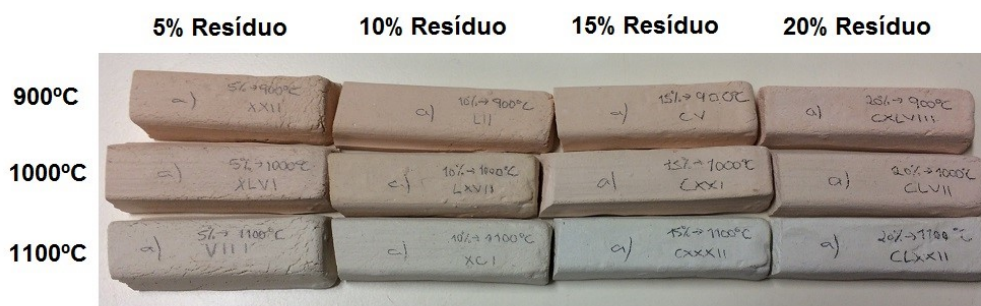


**Figura 5.13** – Valores da coordenada a\* dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura.

Com base dos resultados obtidos das coordenadas a\* e b\*, os provetes cerâmicos cozidos a 900°C e 1000°C tendem a variar a cor de laranja claro a bege, à medida que a temperatura de cozedura aumenta. Por outras palavras, os provetes cozidos a 900°C exibem uma cor mais intensa para o laranja claro (Figura 5.15) enquanto, os provetes cozidos a 1000°C apresentam uma cor mais clara, a tender para o bege (Figura 5.15). Estes últimos, admitem menores valores das coordenadas a\* e b\* que os primeiros, o que se traduz numa menor intensidade de cor ou saturação, apresentando consequentemente tonalidades mais claras.

Os provetes cozidos a 1100°C apresentam os valores de a\* e b\* mais baixos, sendo os que mais se destacam comparativamente aos restantes, uma vez que é notória uma maior mudança de cor, aproximando-se dos tons esbranquiçados (Figura 5.15). Constata-se ainda que para a temperatura de 1100°C, a brancura dos provetes cerâmicos aumenta com o acréscimo da quantidade de resíduo incorporado, pelo que os provetes com 15% e 20% de resíduo, cozidos a 1100°C, são os que apresentam uma maior brancura.

É então possível concluir que à medida que a temperatura de cozedura aumenta, mais claros se tornam os provetes cerâmicos. Sendo ainda de destacar que para os 1100°C, se verifica um aumento notório da brancura dos provetes à medida que a percentagem de resíduo aumenta.



**Figura 5.15** - Diferença de tonalidades entre os provetes cozidos a 900°C, 1000°C e 1100°C.

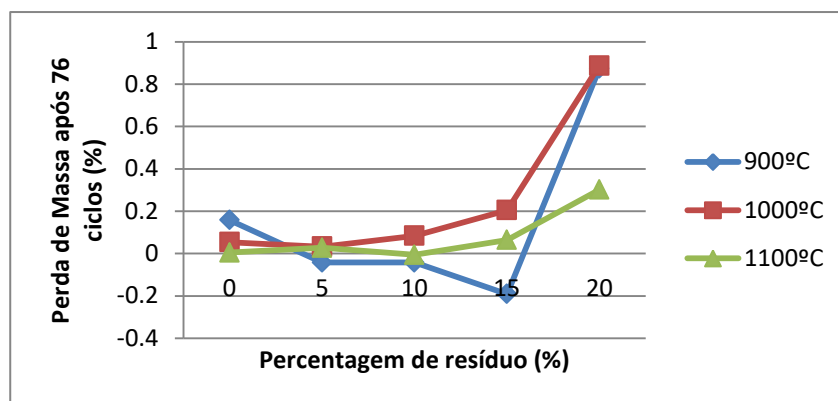
Como já referido no capítulo anterior, na indústria cerâmica, a alteração cromática das peças cerâmicas após serem cozidas, é um fator decisivo no tipo de aplicações a dar aos produtos finais. Uma vez que os provetes cerâmicos cozidos a 1100°C exibem tons mais próximos do branco, e verificando que o grau de brancura aumenta tendencialmente com o aumento da temperatura de queima, principalmente a partir dos 1100°C, e com a quantidade de resíduo incorporado, Gomes (2002), recomenda a sua utilização na produção de corpos cerâmicos brancos (mosaicos de revestimento e de pavimento), utilização que é em regra, associada a argilas que cozem em branco. Os provetes cerâmicos cozidos a 900°C e 1000°C podem também ser aplicados em mosaicos de revestimento e de pavimento, em que se pode utilizar argila que coze em tons mais avermelhados.

## 5.7 Avaliação da Resistência ao Envelhecimento Por Ação do Nevoeiro Salino

Os provetes cerâmicos com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo incorporado, cozidos às diferentes temperaturas, foram submetidos ao ensaio de resistência ao envelhecimento por ação do nevoeiro salino de maneira a averiguar se o material em estudo é passível ou não de ser utilizado em zonas litorais, onde o principal fator de degradação dos materiais é a ação do nevoeiro salino.

Devido a avarias na câmara de nevoeiro salino, os provetes cerâmicos foram retirados da câmara após 16 ciclos, aproveitando-se para efetuar uma primeira avaliação, pelo que procedeu-se às pesagens do peso seco com sal, peso imerso e saturado após remoção do sal e peso seco sem sal. Após este procedimento, os mesmos provetes foram novamente colocados na câmara de nevoeiro salino e sujeitos a mais 60 ciclos, repetindo se o mesmo procedimento, perfeitos estes ciclos. No total, todos os provetes cozidos às várias temperaturas foram sujeitos a 76 ciclos de nevoeiro salino.

No gráfico da figura 5.16 encontram-se representados os valores da perda de massa, expressa em percentagem, dos provetes cerâmicos após 76 ciclos de exposição ao nevoeiro salino. Este gráfico relaciona portanto os valores obtidos da perda de massa dos provetes, com as percentagens de resíduo incorporado e com as temperaturas a que foram cozidos.



**Figura 5.16** – Perda de massa dos provetes cerâmicos após expostos a 76 ciclos de nevoeiro salino.

Na figura 5.16 verifica-se que após 76 ciclos de nevoeiro salino, os provetes cerâmicos com 5%, 10% e 15% de resíduo, cozidos a 900°C, evidenciam um aumento da massa, sendo mais expressivo nos provetes com 15% de resíduo incorporado. Este aumento pode ser justificado com a incompleta remoção do cloreto de sódio (NaCl) o que leva obviamente a uma maior presença de sais de NaCl no interior da estrutura porosa, refletindo-se naturalmente com a subida da massa.

Os provetes cerâmicos, cozidos às várias temperaturas, evidenciam um aumento tendencial da perda de massa à medida que a quantidade de resíduo incorporado aumenta, o que por ventura, se traduz numa maior degradação da estrutura interna dos provetes cerâmicos, e conseqüente aumento do volume de vazios, ou seja, leva ao aumento da porosidade e fissuração dos mesmos, apesar de não se ter observado qualquer tipo de fissuras a olho nú nos provetes submetidos a este mesmo ensaio.

É possível verificar que não houve uma perda de massa significativa após 76 ciclos de nevoeiro salino. As maiores variações verificadas ocorreram nos provetes cerâmicos com 20% de resíduo, no entanto essas variações são inferiores a 1%, estando na ordem dos 0.873%, 0.887% e 0.302%, às temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C, respetivamente. Não existem especificações ou normas relativamente a este parâmetro, pelo que cabe ao bom senso de cada um a utilização ou não destes produtos em zonas influenciadas pela ação de nevoeiro salino. Na verdade trata-se de um parâmetro de alteração e alterabilidade cuja utilização tem vindo a ser incrementada nos últimos anos, devido aos problemas que têm vindo a surgir em vários tipos de materiais de construção.

## 6 Considerações Finais

O principal objetivo desta investigação foi analisar o potencial das lamas carbonatadas geradas a partir dos processos de extração e transformação particularmente dos calcários para fins ornamentais.

Para tal, efetuaram-se um total de 225 provetes cerâmicos com diferentes percentagens de resíduo incorporado, nomeadamente 0%, 5%, 10%, 15%, e 20%, e cozidos a diferentes temperaturas, em particular a 900°C, 1000°C, e 1100°C. Dos 225 provetes, 150 foram sujeitos ao ensaio de resistência à flexão sob carga centrada, para uma caracterização mecânica dos provetes cerâmicos, e aos ensaios para a determinação da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente, para a avaliação das propriedades físicas dos provetes. Os restantes 75 provetes, foram submetidos ao ensaio de resistência ao envelhecimento por nevoeiro salino de modo a avaliar se os produtos cerâmicos com incorporação de resíduo, são passíveis ou não de serem utilizados em ambientes litorais onde o principal fator de degradação dos materiais é o nevoeiro salino.

Para além destes ensaios, foram determinadas as massas percentuais perdidas e as retrações lineares térmicas após cozedura dos 225 provetes, e ainda foi executado o ensaio de colorimetria sobre os mesmos após serem cozidos às diferentes temperaturas. Antes dos provetes cerâmicos serem efetuados, procedeu-se à determinação dos limites de consistência, nomeadamente aos limites de plasticidade e de liquidez e índice de plasticidade para as diferentes misturas de resíduo (0%, 5%, 10%, 15% e 20%).

Após a determinação dos limites de consistência, foi possível avaliar a **trabalhabilidade** de cada mistura, analisando o gráfico proposto por Gippini (1969), que relaciona o índice de plasticidade com o limite de plasticidade, distinguindo 2 domínios, um em que a trabalhabilidade é adequada (D) e outro em que é ótima (C). Verificou-se portanto um melhoramento significativo em termos de trabalhabilidade em todas as misturas efetuadas com 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo quando comparados à mistura de 0%, destacando especialmente as percentagens de 5%, 10% e 15% de resíduo as quais encontram-se no domínio C, no gráfico de Gippini (1969), apresentando assim uma ótima trabalhabilidade, sendo que a mistura com 10% de resíduo é a que apresenta os melhores resultados. Já a mistura que apresenta o pior resultado em termos de trabalhabilidade comparativamente às restantes percentagens, é a mistura com 0% de resíduo, que localiza-se na fronteira do domínio D, seguida da mistura com 20% de resíduo, que se localiza dentro do domínio D em que a trabalhabilidade é considerada adequada.

Os resultados obtidos relativos à **retração linear térmica**, indicam uma melhoria significativa desta propriedade com a adição de resíduo, uma vez que os provetes cerâmicos com 0% de resíduo, cozidos às diferentes temperaturas, exibem retrações lineares muito superiores com-

parativamente aos provetes com incorporação de 5%, 10%, 15% e 20% de resíduo. A diminuição tendencial da retração com o aumento da percentagem de resíduo incorporado, é um aspeto bastante positivo porque permite a redução da matéria-prima aquando a execução das peças cerâmicas na medida que quanto menor for a retração das peças, menos matéria-prima é necessário utilizar para colmatar essa mesma retração de modo a que as peças fiquem com as dimensões pretendidas. Em suma, a presença de carbonato de cálcio contribuiu para uma melhor estabilidade dimensional nas peças cerâmicas com a redução da retração linear térmica à medida que se aumentou a concentração do resíduo na massa cerâmica.

Foi possível concluir que existe uma correlação entre a **perda de massa percentual** e a quantidade de resíduo incorporado. Quanto maior é a percentagem de resíduo, maior a perda de massa percentual, fenómeno que pode ser explicado pelo processo de calcinação, que ocorre aquando da cozedura dos provetes cerâmicos, transformando o carbonato de cálcio em óxido de cálcio, libertando dióxido de carbono. Estes resultados são bastante satisfatórios na medida que poder-se-ão elaborar produtos cerâmicos mais leves, com a incorporação deste resíduo, sendo que quanto maior a quantidade de resíduo adicionado, mais leves os cerâmicos serão.

Os resultados obtidos da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente indicam que existe uma correlação entre estas três propriedades. Conclui-se que ocorre um aumento tendencial da **porosidade aberta** com o aumento do resíduo incorporado. Este resultado é expetável, devido ao facto que durante o processo de cozedura, ocorre o fenómeno de calcinação, transformando o  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$ , libertando  $\text{CO}_2$ , pelo que é natural que se evidencie uma maior porosidade aberta nos provetes que apresentem maiores quantidades de resíduo. Verificou-se também um aumento tendencial da **absorção de água** e uma diminuição da **massa volúmica aparente**, com a adição de resíduo, propriedades que são direta e inversamente proporcionais à porosidade aberta, respetivamente.

O aumento da porosidade aberta e diminuição da massa volúmica aparente, com o aumento da percentagem de resíduo, melhora as condições de fixação por colagem de um ladrilho (Sena da Fonseca, 2012).

Tendo em consideração os valores obtidos no ensaio de absorção de água, constatou-se que esta varia entre 19% nos provetes com incorporação de 0% de resíduo, cozidos a 1100°C e 24,8% nos provetes com 20% de resíduo, cozidos a 900°C, concluindo-se assim que o campo de aplicação com um revestimento vidrado é segundo Gomes (2002) “pavimentos e revestimentos cerâmicos”. Ainda segundo o mesmo autor, outro possível campo de aplicação sugerido é revestimento sem vidrado “tijolo e telha”.

Comparativamente aos 0% de resíduo incorporado observou-se uma diminuição da **resistência à flexão sob carga centrada**, com a adição de resíduo, que se traduz pelo aumento do volume de poros abertos. A porosidade tem influência sobre a resistência à flexão, a qual vai diminuindo à medida que aumenta a porosidade do material cerâmico (Yoshimura *et al.*, 2005).

Relativamente às percentagens de 5%, 10%, 15% e 20%, verificou-se um aumento tendencial da resistência à flexão, sendo que a percentagem que revelou resultados mais satisfatórios foi a de 15% à temperatura de 1100°C, estando na ordem dos 215 kgf/cm<sup>2</sup>.

Os resultados obtidos no **ensaio de colorimetria** foram, bastante satisfatórios, visto que à medida que se aumenta a concentração de resíduo e a temperatura de cozedura, o grau de brancura vai também aumentando, pelo que constatou-se uma evidente alteração na tonalidade nos provetes cerâmicos cozidos a 1100°C, os quais apresentam uma tonalidade mais branca. Os provetes com 15% e 20% de resíduo, cozidos a 1100°C foram os que apresentaram o maior grau de brancura, pelo que são ideais para serem utilizados na produção de corpos cerâmicos brancos (mosaicos de revestimentos e de pavimentos).

Quanto aos resultados obtidos do ensaio de **resistência ao envelhecimento por ação do nevoeiro salino**, verificou-se que não houve uma perda de massa significativa após 76 ciclos de nevoeiro salino. As maiores variações verificadas ocorreram precisamente nos provetes cerâmicos com 20% de resíduo, no entanto essa variação é inferior a 1%, estando na ordem dos 0.873% para os provetes cozidos a 900°C, 0.887% para os cozidos a 1000°C e 0.302% para os cozidos a 1100°C. Face a estes resultados, acredita-se que estes cerâmicos poderão ser aplicados em regiões litorais, visto que os provetes cerâmicos em análise não evidenciaram perdas de massa significativas, em nenhuma das percentagens de resíduo incorporado, nem alterações morfológicas a olho nú, tais como, fissuração, desagregação de material, formação de crostas, etc. Não existem especificações ou normas relativas a este parâmetro, pelo que cabe ao bom senso de cada um a utilização ou não destes materiais em zonas influenciadas pela ação de neblina salina. É importante referir que nestas zonas, o uso destes produtos, tem vindo a ser problemático, devido à degradação dos mesmos promovida pela ação do nevoeiro salino, (Galhano, 2016). No entanto, tendo em conta os resultados anteriormente mencionados acredita-se que os cerâmicos utilizados nesta investigação poderão ser utilizados neste tipo de ambientes litorais.

Tendo em consideração todos os resultados obtidos dos ensaios laboratoriais executados é possível concluir que em termos globais, a percentagem que apresentou resultados mais satisfatórios foi a de 15% à temperatura de 1100°C.

Considera-se que esta investigação constituiu uma mais-valia para as empresas de extração e transformação de calcários ornamentais uma vez que se comprovou a aplicabilidade destas lamas na indústria cerâmica, possibilitando o escoamento de um resíduo que não só está associado a impactes ambientais negativos como acarreta custos acrescidos para estas mesmas empresas.

Por outro lado, a incorporação deste resíduo na cerâmica demonstrou melhoria de certos parâmetros como a trabalhabilidade, retração linear térmica, perda de massa após cozedura, com resultados também bastante satisfatórios em termos de grau de brancura dos cerâmicos. Em-

bora havendo um agravamento da absorção de água, porosidade aberta e massa volúmica aparente, com a adição deste resíduo, a sua incorporação na cerâmica poderá vir a ser benéfica na produção de peças com bom isolamento térmico e acústico, uma vez que se evidenciou um aumento tendencial do grau de porosidade dos cerâmicos, ao adicionar-se este mesmo resíduo. Por esta razão, acredita-se na melhoria das propriedades térmicas e acústicas, nomeadamente a diminuição da condutividade térmica e acústica dos produtos cerâmicos (parâmetros inversamente proporcionais à porosidade aberta), com a adição de lamas carbonatadas.

## 7 Referências Bibliográficas

- Abreu, T., & Pereira, S. (1995). Rochas Ornamentais de Portugal. *Cevalor*, Marprese (Ed.), Borba.
- Alberts, A., Melchiades, F., Machado, R., Baldo, J., & Boschi, A. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, vol. 48, N° 305, pp. 34-37.
- ASTM C326-09. (2014). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM C373 . (2006). Standart Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- Azerêdo, A. C. (1993). Jurássico Médio do Maciço Calcário Estremenho, Bacia Lusitânica: análise de fácies, micropaleontologia, paleogeografia. Tese de Doutoramento, *Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa*, 366 p.
- Azerêdo, A. C. (1998). Geometry and facies dynamics of Middle Jurassic carbonate ramp sandbodies, West-Central Portugal. *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 149, issue 1, pp. 281-314.
- Azerêdo, A. C. (2007). Formalização da litoestratigrafia do Jurássico Inferior e Médio do Maciço Calcário Estremenho (Bacia Lusitânica). *Comunicações Geológicas*, t. 94, pp. 29-51.
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H., & Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio. *Cadernos de Geologia de Portugal, Instituto Geológico e Mineiro*, 43 p.
- Azerêdo, A. C., Wright V.P., Ramalho, M. M. (2002). The Middle-Late Jurassic forced regression and disconformity in central Portugal: eustatic, tectonic and climatic effects on a carbonate ramp system. *Sedimentology*, vol. 49, issue 6, pp. 1339-1370.
- Barba, A., Beltrán, V., Felú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., & Sanz, V. (2002). Materias primas para la fabricacion de soportes de balsosas cerâmicas. *Instituto de Tecnología Cerámica*, 2ª ed., Cartellón.
- Botelho da Costa, J. (2010). Estudo e Classificação das Rochas por Exame Macroscópico. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 12ª ed., 196 p.
- Canotilho, M. H. (2003). Processos de cozedura em cerâmica. *Instituto Politécnico de Bragança*, 180 p.

- Caputo, H. P. (1988). Mecânica dos Solos e Suas Aplicações. Fundamentos. *LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.* vol. 1, 6ª ed, 234 p.
- Carvalho, J. M. (2013). Tectónica e caracterização da fraturação do Maciço Calcário Estremenho, Bacia Lusitaniana. Contributo para a prospeção de rochas ornamentais e ordenamento da atividade extrativa. *Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia*, 443 p.
- Carvalho, J. M., Lisboa, J. V., Prazeres, C. M., & Sardinha, R. J. (2012). Rochas Ornamentais do Maciço Calcário Estremenho: Breve Caracterização dos Recursos, dos Centros de Produção e Delimitação Preliminar de Áreas Potenciais. *Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica*, Boletim de Minas, vol. 74, issue1, pp. 5-26
- Carvalho, J. M., Midões, C., Machado, S., Sampaio, J., Costa, A., & Lisboa, V. (21 de Novembro de 2011). Maciço Calcário Estremenho. Caracterização da Situação de Referência. *Laboratório Nacional de Energia e Geologia*, pp. 1-42.
- Crispim, J. (1995). Dinâmica cársica e implicações ambientais nas depressões de Alvados e Minde. Tese de doutoramento, *Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa*, 394 p.
- Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), (2014). *Boletim de Minas*, vol. 49, Nº 2, 233 p.
- Drogue, C., & Almeida, C. (1984). Déformations cassantes et structure de magasin dans la couverture mésozoïque du Centre du Portugal (Est du Plateau de Fátima). *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 229, série II, Nº9, pp. 577-580.
- Ferreira, A. B., Rodrigues, M. L., & Zêzere, J. L. (1988). Problemas da evolução geomorfológica do Maciço Calcário Estremenho. *Finisterra*, vol. XXIII, Nº45, pp. 5-28.
- Figueiredo, V. (2009). Foraminíferos da passagem Jurássico Inferior-Médio do Sector Central da Bacia Lusitânica: O perfil de Zambujal de Alcaria. Tese de Mestrado, *Universidade de Coimbra*, 88 p.
- Gabinete de Apoio Ambiental ao Empresário. (1996). Acordo Voluntário de Adaptação à Legislação Ambiental para os Setores dos Industriais de Mármore, granitos e Ramos Afins e de Pedras do Norte.
- Galhano, C. (1999). Relações entre as Propriedades Geotécnicas, Mineralógicas e Geoquímicas das Argilas e Lodos da Região de Aveiro. Tese de Mestrado, *Universidade de Aveiro. Departamento de Geociências*, 268 p.
- Galhano, C. (2016). Ensaio de Nevoeiro Salino em amostras de Telhas Cerâmicas. *Cobert. Relatório técnico*.

- Galhano, C., & Simão, J. (2010). Efeitos do nevoeiro salino em argilas para cerâmica estrutural (nota preliminar). *Sociedade Geológica de Portugal, VIII Congresso Nacional de Geologia. Revista e-Terra*, vol. 20, Nº 20, pp. 1-4.
- Gippini, E. (1969). Contribution à l'étude des propriétés de molage des argiles et des mélanges optimaux de matières. *L'Industrie Céramique*, 619, pp. 423-435.
- Gomes, C. (2002). Argilas. Aplicações na Indústria. O Liberal, *Empresa de Artes Gráficas, Lda.*, 337 p.
- Gomes, C. (1988). Argilas: O que são e para que servem. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 457 p.
- Guerreiro, H. J. (2000). Exploração subterrânea de mármore. Tese de Mestrado em Georrecursos, *Instituto Superior Técnico*, 193 p.
- Henriques, M. H. (2000). Aalenian of the Zambujal de Alcaria section (Central Lusitanian Basin, Portugal). *Advances in Jurassic Research 2000*. Hall, R. L. & Smith, P. L. (ed.), *GeoResearch Forum, Transtech Pub.*, Zurich, vol. 6, pp. 85-94.
- INETI - DMTP, (2001). Guia Técnico - Sector da Pedra Natural. 66 p.
- Julipetra - The Portuguese Limestone. (s.d.). <http://julipetra.com/empresa/>. Obtido em Setembro de 2016, de <http://julipetra.com/>.
- Kullberg, J. C. (2000). Evolução Tectónica Mesozóica da Bacia Lusitaniana. Tese de Doutoramento, *Universidade Nova de Lisboa*, 361 p.
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., & Callapez, P. (2006). A Bacia Lusitaniana: estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg, Eds.), *Universidade de Évora*, pp. 317-368.
- Machado, P. P., Hotza, D., & Bergmann, C. P. (1997). Controle de Qualidade para Revestimentos Controle de Qualidade para Revestimentos Superfície Vidrada Monocromática. *Cerâmica Industrial*, vol. 2, Nº 3/4, pp. 51-54.
- Machado, R. G. (2012). Incorporação de Lamas de Pedreira em Argamassas. Tese de Mestrado, *Universidade do Minho, Escola de Engenharia*, 83 p.
- Maliska, A. M. (2013). Microscopia eletrónica de Varredura. *Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens*, 97 p.
- Manuppella, G. (1998). Folha 27-A, Vila Nova de Ourém, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50 000. *Instituto Geológico e Mineiro*, Lisboa.

- Manuppella, G., Antunes, A. T., Almeida, C. A., Azerêdo, A. C., Barbosa, B., Cardoso, J. L., Terrinha, P. (2000). Carta Geológica de Portuga, escala 1:50 000. Notícia explicativa da Folha 27-A (Vila Nova de Ourém). *Instituto Geológico e Mineiro*, 2ª ed., 156 p.
- Manuppella, G., Barbosa, B., Azerêdo, A. C., Carvalho, J., Crispim, J., Machado, S., & Sampaio, J. (2006). Notícia Explicativa da Folha 27-C, Torres Novas. *Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação*, 79 p.
- Martins, A. F. (1949). Maciço Calcário Estremenho - Contribuição para um Estudo de Geografia Física. Tese de Doutoramento em Ciências Geográficas, *Universidade de Coimbra*, 229 p.
- Martins, O. R. (1999). Técnicas e Tecnologia da Transformação de Rochas Ornamentais. *A Pedra*, Nº 71/72.
- Martins, R. (1998). Aproveitamento Industrial de Lamas resultantes das Serragens de Mármore. *A Pedra*, Nº 69, pp. 57-65.
- Montenat, C., Guery, F., Jamet, M., & Berthou, P. Y. (1988). Mesozoic evolution of the Lusitanian basin: comparison with the adjacent margin. In: G. Boilot, & E. L. Winterer, Editors, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, pp. 757-775.
- Moura, A. (2007). Mármore e Calcários Ornamentais de Portugal. *INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação*, 383 p.
- Moura, A., & Lopes Velho, J. (2011). Recursos Geológicos de Portugal. *Palimage (Ed.)*, 574 p.
- Moura A., Ramos J. F., Leite M. R. M. (2015). Rochas Ornamentais Portuguesas. Obtido em 2 de Agosto de 2016, de Ineti: <http://rop.ineg.pt/rop/FormTipo.php>
- NP EN 12372. (2008). Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência à flexão sob carga centrada, 2ª ed.
- NP EN 13755. (2005). Natural stone test methods: Determination of water absorption at atmospheric pressure.
- NP EN 14147. (2007). Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência ao envelhecimento por nevoeiro salino.
- NP EN 1936. (2001). Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta.
- NP-143. (1969). Solos-Determinação dos limites de consistência. *LNEC*, Lisboa, Portugal.
- NP-84. (1965). Solos Determinação do teor em água. Lisboa, Portugal.
- Oliveira, I. (2005). As Lamas resultantes da Indústria Transformadora das Rochas Ornamentais - Recuperação Paisagística de um Aterro Superficial de Lamas em Pêro Pinheiro (Sintra). *Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior de Agronomia*, 60 p.

- Palmonari, C., & Nasseti, G. (1993). Traditional Ceramics: evolution in the last decade and future trends. *Third Euro-Ceramics*, 2ª ed, Durán P. Fernandez J. F., editors, Faenza Editrice, pp. 879-891.
- Pinheiro, L. M., Wilson, R. C., Pena dos Reis, R., Whitmarsh, R. B., & Ribeiro, A. (1996). The western iberia margin: a geophysical and geological overview. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, pp. 1-23.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., Monteiro, J. H. (1979). Introduction à la géologie générale du Portugal. *Serviços Geológicos de Portugal*, 114 p.
- Rodrigues, M. L. (1991). Depósitos e Evolução Quaternária das Vertentes nas Depressões de Minde e de Alvados, Maciço Calcário Estremenho, Portugal. *Finisterra*, vol. XXVI, Nº 51, pp. 5-26.
- Rodrigues, M. L. (1998). Evolução geomorfológica quaternária e dinâmica actual - Aplicações ao ordenamento do território. Exemplos no Maciço Calcário Estremenho. Tese de Doutoramento em Geografia Física, *Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa*, 868 p.
- Santos, E. S., Gama, E. M., França, R. S., Souza, A. S., & Matos, R. P. (2013). Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer*, vol. 9, Nº 17, Goiânia, pp. 3413-3432.
- Sena da Fonseca, B. (2012). Influência do Nevoeiro Salino na Degradação de Materiais Cerâmicos Aplicados em Construções. *Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa*, 165 p.
- Sena da Fonseca, B., Galhano, C., & Vilão, A. (2013). Utilization of Estremoz marbles sawing sludge in ceramic industry – Preliminary Approach. *The International Institute for Science, Technology and Education (IISTE)*, vol. 3, Nº 9, pp. 68-74.
- Sena da Fonseca, B., Vilão, A., Galhano, C., & Simão, J. A. (2014). Reusing coffee waste in manufacture of ceramics for construction. *Advances in Applied Ceramics*, vol. 113, Nº 3, pp. 159-166.
- Silva, R. E. (2013). Relatório 03 - Ensaio de Determinação dos Limites de Atterberg. *Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências Ambientais e Desenv. Sustentável, Barreiras*, pp. 1-6.
- Soares, H. L. (1997). Caracterização e Aplicabilidade na Indústria dos Cimentos de Lamas de Rochas Ornamentais Transformadas na Região de Pêro Pinheiro, Aveiro. Tese de Mestrado em Geociências, *Universidade de Aveiro*.

- Soares, R. A., Nascimento, R. M., Paskocimas, C. A., & Castro, R. J. (2014). Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha. *Cerâmica*, vol. 60, pp. 516-523.
- Velho, J., Gomes, C., & Romariz, C. (1998). *Minerais Industriais. Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados. G.C.-Gráfica de Coimbra Lda.*, 591 p.
- Willis, M. G. (1988). Willis, M. G. (1988). The tectonic history of the Lusitanian Basin of Portugal. PhD Thesis, *Open University*, Milton Keynes, U.K.
- Wilson, R. C. (1988). Mesozoic development of the Lusitanian Basin, Portugal. *Revista de la Sociedad Geologica de España*, vol. 1, Nº 3/4, pp. 395-406.
- Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Siqueira, G. R., Carmago, A. C., Narita, N. E., Cesar, P. F., & Goldenstein, H. (2005). Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, vol. 51, Nº 319, pp. 239-251.