



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Sónia Isabel Carreira Alexandre

ENERGIA DE DECOMPOSIÇÃO DE ARGILAS COMO CRITÉRIO
DE FORMULAÇÃO DE PASTAS CERÂMICAS

Nome do Curso de Mestrado
Tecnologia Cerâmica

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor João C.C. Abrantes

Outubro de 2009

Júri

Presidente: Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Marques Ribeiro

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Vogais: Prof. Doutor João António Labrincha Batista

Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia
Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Agradecimentos

Impróprio dizer que este trabalho é obra de apenas uma pessoa, mas sim de muitas que me incentivaram e não me deixaram esmorecer durante esta jornada. A essas pessoas meus sinceros agradecimentos.

Pelo tempo, trabalho e paciência que algumas pessoas dispensaram comigo e com o meu trabalho merecem ser nomeadas neste pequeno espaço. O Prof. João Abrantes na qualidade de orientador deste projecto, a Eng. Susana Pastilha e a Eng. Sofia Santos como colegas e colaboradoras da parte experimental e ao Prof. Manuel Ribeiro pelas ideias construtivas durante o decorrer do projecto.

E por último um especial agradecimento à pessoa que me incentivou desde o primeiro minuto a realizar esta tese de mestrado. Um muito obrigado ao Nuno pela disponibilidade, paciência e carinho.

Resumo

Atendendo à actual crise energética, a sociedade vive numa época de elevada preocupação relativamente à utilização eficaz da energia. As indústrias são responsáveis pelo consumo de uma grande quantidade de energia, o que faz com que sejam constantemente pressionadas para utilizarem este recurso de uma forma racional e eficiente. Na cerâmica, os principais estudos incidem na optimização das operações de secagem e cozedura.

O presente trabalho pretende avaliar se a energia de decomposição pode ser considerada como critério de selecção de argilas na formulação de pastas cerâmicas

Para tal, determinou-se a energia das reacções, com recurso a análises térmicas diferenciais. Para uma correcta determinação da energia de reacção, foi proposta uma correcção de linha de base, sem recorrer a padrões externos. A linha de base é determinada por regressão polinomial, sendo o polinómio resultante subtraído aos dados experimentais e o cálculo das energias de reacção é efectuado por integração numérica dos picos resultantes (pelo método de *Simpson*, num software desenvolvido em *VBasic* no âmbito desta tese). A calibração do equipamento é efectuada com uma referência (Li_2SO_4) cuja energia de reacção é conhecida.

Para avaliar a possível substituição de uma argila por outra com energia de reacção inferior, foram também avaliadas as características físicas (resistência, retracção, cor, absorção de água e plasticidade), químicas (por fluorescência de raios-X) e mineralógicas de cada argila (por difracção de raios-X).

O estudo foi efectuado a nove argilas, e em alguns dos casos, a diferença da energia de reacção é superior a 30%.

Palavras-chave: Energias de reacção de argilas; Capacidade calorífica das argilas; Análises térmicas diferenciais; Correcção de linhas de base.

Abstract

Bearing to mind current energy crisis, society is faced with a high level of concern with regards to the efficient use of energy. Industries are responsible for vast a large amount of energy, therefore being constantly pressurized to use this resource in a rational and efficient manner. In ceramics, the main studies focus mainly on the optimization of the firing processes.

This study aims at evaluating whether the energy decomposition can be taken into account as a clay selection criterion in the formulation of ceramic paste.

To this end, the energy of the reactions was determined, using differential thermal analysis. For the correct determination of the energy of reaction a correction on the baseline was proposed not making use of external standards. The baseline is determined by regression, with the resulting polynomial being subtracted from the experimental data and calculation of the energies of reaction carried out by numerical integration. From the resulting peaks (by *Simpson's* method, software developed in *VBasic* within this thesis). Equipment calibration is accomplished with thee with the reference (Li_2SO_4) whose energy of reaction is known

On evaluate the possible substitution of a clay by another with a lower energy reaction, the physical characteristics were also evaluated (resistance, retraction, color, water absorption and plasticity), chemicals (through X-ray fluorescence) and mineralogical of each clay (X-ray diffraction).

The study was carried out on nine clays, and in some cases, the difference in energy reaction energy is greater than 30%.

Keywords: Energy reaction of clays; heat capacity of the clays, differential thermal analysis, correction of baselines.

Índice

Capítulo 1 Introdução	15
1.1 Critérios de selecção de argilas.....	16
1.2 Classificação de argilas.....	18
1.2.1 Argilas plásticas ou <i>Ball Clay</i>	18
1.2.2 Argilas vermelhas	19
1.2.3 Argilas refractárias	20
1.2.4 <i>China Clay</i>	20
1.3 Consumo específico de um forno	21
1.4 Energia inerente à sinterização de argilas	22
1.5 Determinação de calores de reacção	23
1.5.1 Análise Térmica Diferencial	24
1.5.2 Calorimetria de Varrimento Diferencial	29
1.6 Determinação da capacidade calorífica	31
Capítulo 2 Metodologia	33
2.1 Caracterização química e mineralógica	34
2.1.1 Análise mineralógica quantitativa.....	35
2.2 Caracterização física	36
2.2.1 Distribuição Granulométrica.....	37
2.2.2 Teste de Plasticidade - Curvas Tensão Deformação	37
2.2.3 Conformação para caracterização física	38
2.3 Caracterização térmica.....	38
2.3.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial.....	39
2.3.2 Análise dilatométrica	39
2.4 Determinação de ΔH	40
2.4.1 Correção de linha de base.....	41
2.4.2 Calibração	42
2.5 Determinação da Capacidade Calorífica.....	43

Capítulo 3	Análise comparativa de argilas	49
3.1	Argilas tipo <i>Ball Clay</i>	49
3.2	Argilas vermelhas	56
3.3	Caulinos	63
3.4	Efeito da energia de decomposição de uma argila numa pasta cerâmica... ..	69
3.5	Capacidade calorífica das argilas	71
3.6	Consumo energético na decomposição das argilas.....	73
Capítulo 4	Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	77
Bibliografia		79
Anexos		81
I –	Análise química e mineralógica	81
II –	Análises térmicas diferencial e gravimétrica	83
III –	Características físicas	86
IV –	Energia de reacção	90
V –	Curvas tensão-deformação	91

Índice de Figuras

Figura 1 – Exemplo de uma análise térmica diferencial, típica de um caulino [2].	24
Figura 2 – Variação das curvas de análise térmica diferencial de um caulino, em função da velocidade de aquecimento. 1-28,3°C.min ⁻¹ . 2-13,3°C.min ⁻¹ . 3-1,7°C.min ⁻¹ [2].	26
Figura 3 – Representação esquemática da montagem dos porta-amostras.	27
Figura 4 – DCS de compensação de energia, A-Amostra, R-Referência [11].	30
Figura 5 – DSC de fluxo de calor, A- Amostra, R - Referência [11].	30
Figura 6 – Demonstração da variação c_p numa análise de DSC [12].	31
Figura 7 – Demonstração da correcção de uma análise térmica diferencial, por subtracção de linha de base.	41
Figura 8 – Demonstração da correcção de uma análise térmica diferencial, por aproximação polinomial.	41
Figura 9 – Análise térmica diferencial corrigida do Li ₂ SO ₄ .	43
Figura 10 – Representação gráfica da constante k_c .	45
Figura 11 – Capacidade calorífica do MgO padrão e experimental.	46
Figura 12 – Capacidade calorífica do TiO ₂ padrão e experimental.	46
Figura 13 – Capacidade calorífica do ZrO ₂ padrão	46
Figura 14 – Difractograma de raios X das amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> (M – Moscovite; C – Caulinite;)	50
Figura 15 – Análise térmica diferencial das amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	51
Figura 16 – Análise termogravimétrica das amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	51
Figura 17 – Análise dilatométrica em cru para as amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	53
Figura 18 – Curvas tensão-deformação para as amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	53
Figura 19 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	54
Figura 20 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> .	54
Figura 21 – Representação gráfica da percentagem	54
Figura 22 – Difractograma de raio X das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i> (M – Moscovite; C – Caulinite;)	57

Figura 23 – Análise térmica diferencial das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	58
Figura 24 – Análise termogravimétrica das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	58
Figura 25 – Curva dilatométrica das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	60
Figura 26 – Curvas tensão-deformação para as amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	60
Figura 27 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	61
Figura 28 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	61
Figura 29 – Representação gráfica da percentagem de	61
Figura 30 – Difractograma de raio X das amostras <i>C1</i> e <i>C2</i> (M – Moscovite; C – Caulinite;	64
Figura 31 – Análise térmica diferencial das amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	65
Figura 32 – Análise termogravimétrica das amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	65
Figura 33 – Análise dilatométrica em cru para as amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	66
Figura 34 – Curvas tensão-deformação para as amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	66
Figura 35 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	66
Figura 36 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra <i>C1</i> e <i>C2</i>	66
Figura 37 - Representação gráfica da percentagem	67
Figura 38 – Análise térmica diferencial das amostras <i>BC4</i> , <i>C1</i> e <i>50%BC4+50%C1</i>	70
Figura 39 – Análise termogravimétrica das amostras <i>BC4</i> , <i>C1</i> e <i>50%BC4+50%C1</i>	70
Figura 40 – Capacidade calorífica das amostras de argilas de <i>BC1</i> a <i>C2</i>	72
Figura 41 - Representação da análise de DRX para as diferentes amostras.	82
Figura 42 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>BC1</i> . 83	
Figura 43 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>BC2</i> . 83	
Figura 44 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>BC3</i> . 83	
Figura 45 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>BC4</i> . 83	
Figura 46 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>AV1</i> . 84	
Figura 47 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra <i>AV2</i> . 84	

Figura 48 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra AV3.....	84
Figura 49 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra C1.....	84
Figura 50 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra C2.....	85
Figura 51 – Curvas tensão-deformação da argila BC1, para diferentes humidades.	91
Figura 52 – Curvas tensão-deformação para a argila BC2, para diferentes humidades.....	91
Figura 53 – Curvas tensão-deformação da argila BC3, para diferentes humidades.	91
Figura 54 – Curvas tensão-deformação da argila AV1, para diferentes humidades.	91
Figura 55 – Curvas tensão-deformação da argila BC4, para diferentes humidades.	92
Figura 56 – Curvas tensão-deformação da argila AV2, para diferentes humidades.	92
Figura 57 – Curvas tensão-deformação da argila AV3, para diferentes humidades.	92
Figura 58 – Curvas tensão-deformação da argila C1, para diferentes humidades.	92
Figura 59 – Curvas tensão-deformação da argila C2, para diferentes humidades.	93

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Principais parâmetros a controlar no processamento cerâmico industrial [3].	17
Tabela 2 – Composição química típica de uma argila tipo <i>ball clay</i> , em % ponderal [5].	19
Tabela 3 – Composição mineralógica típica de uma argila tipo <i>china clay</i> [5].	20
Tabela 4 – Consumo específico para diferentes tipos de fornos [6].	21
Tabela 5 – Capacidade calorífica de alguns minerais argilosos [14].	32
Tabela 6 – Designação e classificação das amostras argilosas.	33
Tabela 7 – Dados provenientes de uma análise de FRX, para a amostra <i>BC1</i>	36
Tabela 8 – Exemplo da obtenção da percentagem ponderal de cada elemento presente na amostra <i>BC1</i>	36
Tabela 9 – Equação para determinação da capacidade calorífica, para os compostos padrão [19].	45
Tabela 10 – Composição química e mineralógica das argilas <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> , em %ponderal.	50
Tabela 11 – Características dos picos de reacção das amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> . ..	52
Tabela 12 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i>	55
Tabela 13 – Gradiente de cor das amostras <i>BC1</i> , <i>BC2</i> e <i>BC4</i> , após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.	55
Tabela 14 – Composição química e mineralógica das argilas <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i> , em % ponderal.	57
Tabela 15 – Características dos picos de reacção das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i> . ..	59
Tabela 16 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i>	62
Tabela 17 – Gradiente de cor das amostras <i>AV1</i> , <i>AV2</i> e <i>AV3</i> , após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.	62
Tabela 18 – Composição química e mineralógica das argilas <i>C1</i> e <i>C2</i> , em %ponderal.	64
Tabela 19 - Características dos picos de reacção das amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	65

Tabela 20 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras <i>C1</i> e <i>C2</i>	67
Tabela 21 - Gradiente de cor das amostras <i>C1</i> e <i>C2</i> , após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.	68
Tabela 22 - Características dos picos de reacção das amostras <i>BC4</i> , <i>C1</i> e 50% <i>BC4</i> +50% <i>C1</i>	69
Tabela 23 – Equações para obtenção da capacidade calorífica, para as amostras de argilas de <i>BC1</i> a <i>C2</i>	72
Tabela 24 – Factores necessários para a obtenção do calor total necessário para a cozedura, para as diferentes argilas, considerando que a temperatura de cozedura é de 1200°C para as argilas <i>BC</i> e <i>C</i> e de 1000°C para as argilas <i>AV</i>	74
Tabela 25 – Avaliação de custos energia consumida na reacção para as substituições de argilas.....	75
Tabela 26 – Análise química e mineralógica de cada amostra.....	81
Tabela 27 - Percentagem de resíduo acumulado, para as malhas de peneiro de 180, 125 e 63 e 45 µm para as diferentes amostras.	86
Tabela 28 – Percentagem de retracção após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.....	86
Tabela 29 – Resistência mecânica, em <i>MPa</i> , a seco e após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C para as diferentes amostras.	87
Tabela 30 – Percentagem de absorção de água de provetes cozidos a 1000, 1100 e 1200°C para as diferentes amostras.	87
Tabela 31 – Coeficiente de dilatação entre 50-400°C e percentagem de perda ao rubro para as diferentes amostras.	87
Tabela 32 – Gradiente de cor das amostras, após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C...	88
Tabela 33 - Características dos picos de reacção das diferentes amostras.	90

Lista de Símbolos

- Q – Calor necessário à cozedura
- λ_i – Calor latente
- ΔT – Variação da temperatura
- ΔH – Calor de reacção
- H_R – Entalpia do reagente
- H_P – Entalpia do produto
- m – Massa da amostra de argila
- m_A – Massa da amostra
- m_R – Massa da referência
- K – Coeficiente de calibração do STA
- A – Área do pico da análise térmica diferencial
- A_R – Área real do provete
- c_P – Capacidade calorífica
- $c_{P,R}$ – Capacidade calorífica da referência
- $c_{P,A}$ – Capacidade calorífica da amostra
- T_R – Temperatura da referência
- T_A – Temperatura da amostra
- dT – Diferença de temperatura entre a referência e amostra
- F – Força aplicada
- ΔL – Extensão
- L_0 – Altura inicial do provete
- L_i – Altura do provete a cada instante
- d – Diâmetro do provete
- V – Volume do provete
- σ – Tensão
- ε – Deformação
- k_c – Constante geométrica
- β – Consumo específico

Capítulo 1 Introdução

Nos últimos anos, devido à subida do preço do petróleo e à maior sensibilização para problemas ambientais, as questões de optimização energética têm sido objecto de inúmeros estudos e/ou legislação. Os estudos de eficiência energética do sector da cerâmica incidem maioritariamente nas secções que consomem mais energia, ou seja, a secagem e a cozedura, focando essencialmente o consumo de combustível, o aproveitamento de calor e o isolamento térmico [1].

Durante a cozedura de um produto cerâmico, consome-se a energia requerida para o elevar à temperatura de sinterização, acrescida de todas as energias associadas a reacções químicas decorrentes do tratamento térmico. No caso de pastas cerâmicas, estas reacções estão associadas à decomposição das argilas, onde predomina a reacção endotérmica de libertação da água de estrutura dos minerais argilosos presentes [2].

Neste trabalho, pretende-se verificar se a referida energia de decomposição pode ser considerada como um critério de selecção de argilas na formulação de uma pasta cerâmica. Para tal, é necessário determinar a energia de decomposição de cada argila, caracterizar as argilas de forma química, mineralógica e física para avaliar se uma eventual substituição de argilas, com características físicas semelhantes, proporciona uma redução da energia necessária para a operação de cozedura.

Para a elaboração do objectivo proposto, é necessário conhecer previamente as técnicas de obtenção dos calores de reacção com base em análises térmicas, DTA (do inglês *Differential Thermal Analysis*) e DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), e ainda possíveis formas de calcular a capacidade calorífica do material.

Serão propostos métodos para tratamento de resultados de análises térmicas, no sentido de determinar a energia de decomposição e obter a capacidade calorífica das argilas.

1.1 Critérios de selecção de argilas

A selecção das matérias-primas na formulação da composição de pastas cerâmicas, constitui uma das etapas determinantes do processo de fabrico de produtos cerâmicos. Os critérios básicos de selecção de matérias-primas dependem das propriedades finais do produto a fabricar, respeitando as especificações solicitadas, nomeadamente, pelos mercados consumidores.

De uma forma geral, devem-se considerar três aspectos na avaliação e/ou desenvolvimento de uma pasta, que são [3]:

- **A trabalhabilidade;** propriedades plásticas que condicionam o processamento do produto;
- **As características do produto final;** as pastas devem suprir as características desejadas para o produto final, tais como: resistência mecânica, cor, absorção de água, planaridade e tamanho (estabilidade dimensional);
- **Aspectos económicos;** adequar a aquisição da argila ou pasta, não só consoante o processo produtivo mas também consoante o seu custo, para obtenção de um produto cerâmico mais económico.

Os critérios de selecção de cada argila, podem variar muito dependendo da tipologia do produto cerâmico, que se pretende produzir (Tab.1).

Por outro lado, o método de produção de cada artigo cerâmico exige o controlo de diferentes parâmetros, por exemplo, a produção de tijolos atribui grande importância à plasticidade, uma vez que o método de conformação é por extrusão, no caso de produção de revestimento e pavimento prensados, a expansão de prensagem é um aspecto a ter em conta.

Tabela 1 – Principais parâmetros a controlar no processamento cerâmico industrial [3].

Tipos de Produtos	Parâmetros
<i>Tijolos e Telhas</i>	Índice Plástico Atterberg (% Peso)
	Limite Plástico Atterberg (% Peso)
	Retracção verde-seco (%)
	Resistência mecânica em seco (MPa)
	Determinação TCH (Teor Crítico de Humidade) pela curva de Bigot (%Peso)
	Retracção seco-cozido (%)
	Absorção água (% Peso)
	Resistência mecânica cozido (MPa)
<i>Revestimentos e Pavimentos</i>	Expansão na prensagem (%)
	Resistência mecânica em verde (MPa)
	Retracção verde-seco (%)
	Resistência mecânica em seco (MPa)
<i>Louça utilitária</i>	Viscosidade (Brookfield, Pa.s)
	Retracção verde-seco (%)
	Resistência mecânica seco (MPa)
	Retracção cozido (%)
	Absorção água (% Peso)
	Resistência mecânica cozido (MPa)

É de salientar que a energia de decomposição das argilas não é focada como parâmetro de selecção em nenhuma das tipologias de produtos, o que motivou o presente trabalho, que pretende verificar se a energia de decomposição das argilas deve ser tida em conta quando se pretende seleccionar uma argila a incorporar numa pasta cerâmica.

1.2 Classificação de argilas

É devido à existência de minerais argilosos que as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades, tais como a plasticidade, resistência mecânica, retracção, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas, que explicam a sua utilização numa grande variedade de aplicações tecnológicas.

Os principais minerais argilosos pertencem ao grupo da caulinite e ao grupo das micas, sendo que existem outros grupos, como o da clorite, da vermiculite, das esmectites e da pirofilite (o que diferencia estes minerais argilosos é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, por exemplo, do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, etc.) [4].

Inserido em cada grupo de minerais argilosos estão incluídas diversas espécies minerais. Destacando as mais frequentes nas composições de materiais argilosos, temos a montmorilonite no grupo da esmectite, a ilite e moscovite no grupo das micas e a haloisite no grupo da caulinite [4].

De entre todos os produtos naturais e minerais, a argila é a que tem maior número e diversidade de aplicações. As propriedades das argilas variam bastante segundo a sua história geológica, podendo ser classificadas para os diferentes fins a que se destinam. Deste modo, obtemos uma classificação básica a nível de utilização industrial, que se resume a argilas tipo *ball clay*, argilas refractárias, argilas vermelhas e argilas tipo *china clay*.

1.2.1 Argilas plásticas ou *Ball Clay*

A principal qualidade da argila plástica é, como o seu nome indica, a sua excepcional plasticidade que se deve à sua granulometria muito fina.

Estas argilas são compostas maioritariamente por caulinite, alguma quantidade de montmorilonite, impurezas do tipo fundente alcalino (Na_2O e K_2O), óxido de ferro, moscovite e eventualmente alguma matéria orgânica.

Em termos de análise química a composição típica de uma argila tipo *ball clay* pode variar da forma apresentada na Tab.2.

Tabela 2 – Composição química típica de uma argila tipo *ball clay*, em % ponderal [5].

Óxido	Variação
SiO ₂	40-60%
Al ₂ O ₃	25-40%
Fe ₂ O ₃	0,25-0,40%
Na ₂ O	0-0,75%
K ₂ O	0,5-4,0%

A presença de matéria orgânica confere cor escura ou cinzenta, que é eliminada durante a cozedura, mas que pode interferir no processo de conformação. Os óxidos fundentes contribuem para que ocorra formação de fase vítrea a uma temperatura relativamente baixa. Como o óxido de ferro normalmente se encontra em proporções muito baixas, este tipo de argilas apresenta cor clara ou até branca, após cozedura.

São utilizadas em todos os produtos cerâmicos que devem apresentar cor clara ou branca após cozedura e necessitem de plasticidade para serem conformados.

1.2.2 Argilas vermelhas

Estas argilas contêm um elevado teor de impurezas, nomeadamente óxido de ferro, em quantidade suficiente para que estas cozam a temperaturas relativamente baixas (850-950°C).

Quase todas as argilas desta classe são relativamente plásticas, apesar de ocorrerem normalmente na natureza combinadas com areia.

Em bruto, a cor da argila apresenta-se castanha avermelhada, ocre, cinza ou esverdeada. Cozida pode variar desde rosa, vermelha ou castanha, dependendo da composição da argila, da temperatura de cozedura e atmosfera de cozedura.

São utilizadas nos produtos cerâmicos em que a cor não é limitativa, como por exemplo, a terracota.

1.2.3 Argilas refractárias

Qualquer argila que resiste à fusão ou deformação acima dos 1500°C pode ser designada por argila refractária.

A composição química típica de uma argila refractária é essencialmente composta por SiO₂ e Al₂O₃, em que a sílica pode variar entre 44,5 e 81,4% e a alumina entre 11,9 e 37,8% [5].

As argilas refractárias cruas são cinzentas, de textura arenosa e parecem muito menos puras do que as argilas tipo *china clay*, o que não acontece de facto, tornando-se por isso mesmo muito refractárias, pelo facto de terem um baixo teor de impurezas fundentes.

A sua textura granular confere à pasta uma consistência algo arenosa e uma cor clara, por vezes salpicada com pintas escuras que se devem a impurezas férricas existentes nas argilas.

A sua aplicação mais comum é na produção de artigos refractários.

1.2.4 China Clay

O caulino é o principal componente de uma argila *china clay*, sendo a composição mineralógica típica apresentada na Tab.3.

Tabela 3 – Composição mineralógica típica de uma argila tipo *china clay* [5].

Caulinite	85%
Mica	12%
Óxidos alcalinos	2%

Esta argila é isenta de óxidos corantes e apresenta cor branca após cozedura, o que permite produzir artigos de porcelana.

1.3 Consumo específico de um forno

O consumo de um forno está relacionado com o tipo de forno, refractários usados, ciclo de cozedura, temperatura máxima de cozedura e volume de produção. Por consumo específico considera-se a energia por unidade de massa necessária para a cozedura do produto.

Os valores de consumo específico de fornos, tomados como referência, foram encontrados em catálogos de fabricantes. A Tab.4, apresenta valores típicos de consumo para fornos de indústrias de pavimento/revestimento e de sanitários, para monocozedura.

Tabela 4 – Consumo específico para diferentes tipos de fornos [6].

<i>Tipo de forno</i>		<i>Temp. Cozedura (°C)</i>	<i>Consumo Específico (kcal/kg)</i>
Pavimento/Revestimento Forno de Rolos	Monocanal	1160-1250	445
	Bicanal	1160-1250	350 - 450
	Bicanal	1250	420 - 470
Sanitários Forno Intermitente	Vagona	1280	1700
Sanitários Forno de Rolos	Rolos	1300	800 - 1000
Sanitários Forno de vagonetas	Monoestrado	1300	1000 - 1200

Para poder efectuar o presente estudo, em que se pretende que a energia de decomposição de uma argila seja validada como critério de selecção de argilas, é necessário conhecer, para além do consumo específico de um forno, a energia de reacção das argilas.

No entanto, a complexidade das transformações que ocorrem durante a cozedura dos produtos cerâmicos, e o facto de a maioria delas serem transformações irreversíveis, torna difícil conhecer com precisão o calor de transformação/energia de reacção das pastas. Para os produtos argilosos, pode-se estimar, por excesso, que o valor da energia de

decomposição é de $700 X$ kcal/kg de argila crua e seca, sendo X a fracção de perda ao rubro, admitindo que se trata de água de constituição [7].

Assumindo um valor típico dos produtos cerâmicos de 10% para a percentagem de perda ao rubro, tem-se que a energia de reacção de uma pasta pode ser estimada em 70 kcal/kg de argila crua, ou seja, 63,64 kcal/kg de argila cozida. Este valor de energia de reacção, para um forno com um consumo específico, por exemplo de 450 kcal/kg de cozido (Tab.4), representa cerca de 7% da energia total da cozedura, considerando que uma pasta cerâmica é constituída por cerca de 50% de argilosos. Este valor, associado aos grandes consumos energéticos de um forno cerâmico, constitui um factor económico significativo, o que confirma a pertinência de se estudar a possibilidade de substituição de argilas de elevado consumo por outras de menor consumo, tentando manter, quando pertinente, as outras características inalteradas, nomeadamente, a cor, a plasticidade, as propriedades mecânicas, a porosidade, etc.

1.4 Energia inerente à sinterização de argilas

A energia necessária para a sinterização de argilas (Q) pode ser descrita pela seguinte equação:

$$Q = mc_p \Delta T + m \sum_i \lambda_i \quad \text{Equação 1}$$

onde m representa a massa, c_p a capacidade calorífica, ΔT a elevação desde a temperatura ambiente à temperatura máxima de cozedura e λ_i o calor latente de decomposição de cada componente i presente.

Pela equação de cima, facilmente se depreende que, para além da energia de decomposição das argilas, também existe um termo associado à elevação da temperatura e que depende da capacidade calorífica, estes dois factores, podem ter uma importância essencial na energia necessária total, sendo por isso, necessário conhecê-los para melhor entender o seu peso no consumo global de um forno cerâmico.

1.5 Determinação de calores de reacção

Teoricamente, só é possível calcular o valor do calor de reacção, ΔH se forem conhecidas as entalpias absolutas dos reagentes (H_R) e dos produtos (H_P): $\Delta H = H_P - H_R$. Tais valores, são impossíveis de obter na prática. Experimentalmente, com o uso do calorímetro só é possível obter valores de ΔH , já que representa o calor perdido ou recebido, pelo sistema durante a transformação.

Na literatura [7] podemos encontrar energias de reacção referentes à decomposição térmica de muitos compostos. Por exemplo, a energia da reacção endotérmica de decomposição da calcite (CaCO_3) é de 425 kcal/kg e a da magnesite (MgCO_3) é de 333,45 kcal/kg, enquanto que a energia da reacção exotérmica relativa à formação da wollastonite (CaSiO_3) a partir do quartzo e do óxido de cálcio é de 183 kcal/kg.

Na cerâmica, a obtenção do calor de reacção normalmente é obtido por Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) que é um desenvolvimento da análise térmica diferencial (ATD).

Na ATD, mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, enquanto no DSC o fluxo de calor da amostra é medido directamente [8].

Deste modo, a análise DSC é essencialmente quantitativa ou mais precisamente o DSC é uma combinação de ATD e calorimetria adiabática. DSC é portanto um calorímetro diferencial que mantém uma energia contínua de compensação entre a amostra e referência [8].

Do ponto de vista experimental, a determinação do calor de reacção é obtido através da área do pico correspondente a cada reacção específica, presentes numa curva experimental, sendo este um procedimento largamente utilizado em DTA ou DSC, através da equação:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A$$

Equação 2

onde ΔH é o calor de reacção ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$), m a massa da amostra reactiva (kg), K o coeficiente de calibração ($\text{J/V} \cdot \text{s}$) e A a área do pico ($\text{V} \cdot \text{s}$).

A constante de calibração está relacionada com a geometria e condutividade térmica do suporte de amostra. Usualmente é determinada pela calibração do sistema com compostos que possuem calores de transição ou reacção conhecidos [9].

O sulfato de lítio é um exemplo de padrão usado para a calibração a temperatura e de energia. A temperatura a que ocorre a decomposição é de 578,28°C e a energia é de 228,10 J/g [10].

1.5.1 Análise Térmica Diferencial

Na obtenção de análises térmicas diferenciais, o material a analisar e o material de referência são aquecidos em simultâneo, a velocidade constante. Todos os fenómenos térmicos que ocorrem na amostra dão origem a uma diferença de temperatura, que atinge o seu máximo no fim da reacção e anula-se gradualmente até o equilíbrio térmico ser atingido.

Os dados obtidos na análise térmica diferencial, podem-se representar graficamente, onde o eixo dos xx corresponde à temperatura ou tempo e o eixo dos yy à diferença de temperatura entre a amostra e a referência, em μV , pois a medição é efectuada por intermédio de termopares. Por convenção, na maioria dos trabalhos, os picos negativos são os picos endotérmicos e os picos positivos são exotérmicos [11].

As mudanças que ocorrem na amostra, por exemplo, decomposição, fusão, solidificação e cristalização são então registadas sob a forma de picos (Fig.1).

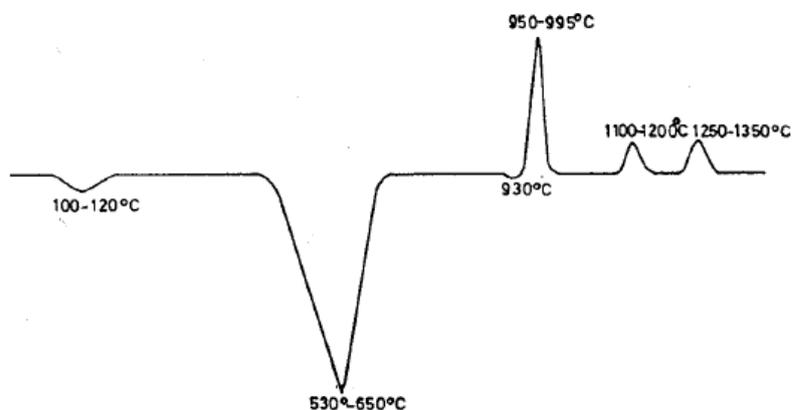


Figura 1 – Exemplo de uma análise térmica diferencial, típica de um caulino [2].

1.5.1.1 Factores que afectam os resultados ATD

O operador deverá efectuar os ensaios experimentais, utilizando sempre que possível o mesmo procedimento, de modo a promover condições experimentais constantes, tanto na preparação de amostras, como na análise do ensaio experimental, de forma a obter um resultado reproduzível e confiável.

É importante procurar eliminar estes efeitos não desejáveis que fazem com que as curvas ATD, apresentem pequenos desvios de linha de base [9].

Segundo Arens [9], a forma das curvas ATD, pode ser modificada pela acção dos seguintes factores:

- Velocidade de aquecimento forno;
- Natureza do suporte de amostras;
- Profundidade e raio do orifício dos cadinhos;
- Localização, natureza e dimensões dos termopares;
- Natureza da substância inerte, utilizada como referência;
- Compactação da amostra e referência no cadinho;
- Influência da atmosfera do forno.

Para o estudo em causa, foram seleccionados os efeitos com maior poder de interacção com os resultados, em detrimento de outros, tais como a inércia térmica inicial de aquecimento do forno, tipo de material de construção dos cadinhos, efeitos da resistência de contacto cadinho/suporte, efeito da atmosfera circundante, do vácuo (quando existente), etc.; que podem e devem ser eliminados através de correcções pelo operador munido de um software específico [9].

1.5.1.1.1 Velocidade de aquecimento

O efeito da velocidade de aquecimento sobre a localização dos picos depende da natureza da amostra.

Por questões cinéticas, relacionadas com a velocidade de cada reacção, um aumento da velocidade de aquecimento provoca um deslocamento do pico para

temperaturas mais elevadas, com aumento de intensidade e diminuição da respectiva largura. No caso de uma reacção completa, a energia de reacção não deverá ser dependente da velocidade de reacção, pelo que a área do pico também não deve variar, logo, se a intensidade do pico aumenta a sua largura tem de diminuir.

As reacções que envolvem perdas de massa, podem ter uma cinética muito lenta. À medida que se vai aumentando a velocidade de aquecimento, podem ocorrer deslocamentos dos picos até 75 °C [9], Fig.2. Na maioria dos casos, estes desvios podem ser explicados pela libertação dos gases provenientes das decomposições. Em certos casos, estes deslocamentos dos picos podem ocorrer de maneira desigual, em relação a dois picos próximos, dificultando a análise por dissimulação de um deles.

Normalmente, não se pode determinar à priori, a velocidade de aquecimento ideal para uma dada amostra, usando-se na prática a velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, pois a experiência tem demonstrado ser esta razão a mais adequada para a maioria das reacções térmicas estudadas por DTA [9].

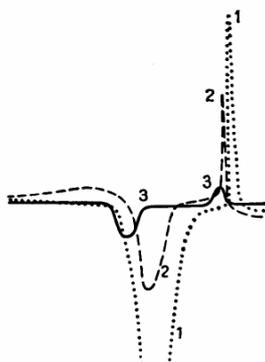


Figura 2 – Variação das curvas de análise térmica diferencial de um caulino, em função da velocidade de aquecimento. 1-28,3°C.min⁻¹. 2-13,3°C.min⁻¹. 3-1,7°C.min⁻¹ [2].

1.5.1.1.2 Geometria do suporte da amostra

O problema relacionado com o aspecto geométrico tem a ver com a profundidade e com o raio dos orifícios dos cadinhos.

Nos fornos horizontais, os cadinhos da amostra são colocados sobre placas de Al₂O₃ ou de material refractário. No entanto, pode-se utilizar uma grande variedade de

formas de cadinhos, em virtude da ausência de simetria entre a amostra e a referência e o eixo do forno [9].

Nos fornos verticais, normalmente utilizam-se cadinhos cilíndricos, que costumam ser apoiados sobre tubos de cerâmica, através dos quais passam os termopares [9].

1.5.1.1.3 Natureza e localização dos termopares

Os sistemas térmicos diferenciais utilizam dois termopares: um em contacto com a amostra e outro em contacto com a referência. Toma-se como exemplo o esquema do equipamento da Netzsch (DCET/ESTG) (Fig.3).

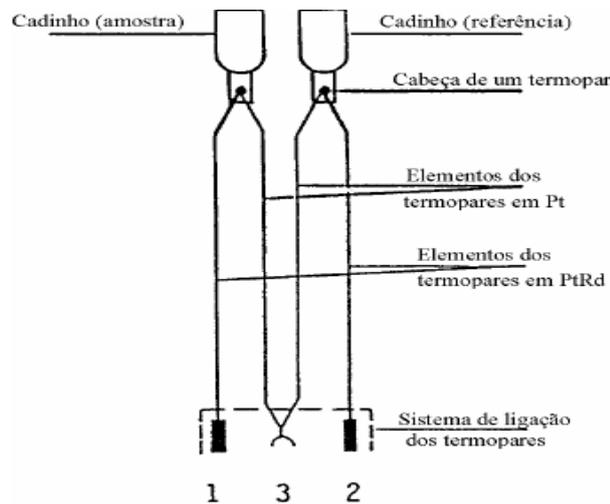


Figura 3 – Representação esquemática da montagem dos porta-amostras (cadinhos) e dos termopares do STA da Netzsch (DCET/ESTG).

A escolha do termopar deve basear-se em várias considerações tais como: temperatura operacional máxima, reactividade química dos metais dos termopares com a amostra ou com o cadinho e a resposta do termopar [9].

Normalmente na indústria de cerâmica e vidro usam-se termopares de Pt – Pt, Rh 10%, [9] uma vez que estes sensores apresentam grande precisão a altas temperaturas e podem ser usados tanto em atmosferas redutoras como oxidantes.

Normalmente, costumam usar-se cápsulas cerâmicas para protecção do termopar, embora este recurso possa provocar um decréscimo de sensibilidade.

1.5.1.1.4 Escolha da Substância Inerte

Na escolha do material de referência pretende-se que este seja inerte e que tenha propriedades térmicas semelhantes à amostra, nomeadamente, a condutividade térmica (facilidade de transferência de calor) e a capacidade térmica (quantidade de calor necessária para elevar a temperatura). A densidade de ambos materiais também deve ser semelhante, para que a mesma massa possua volume idêntico e, assim, a mesma área de transferência de calor. Cumprindo estes requisitos, garante-se que a diferença de temperatura entre padrão e amostra se deve exclusivamente às reacções que eventualmente ocorram na amostra [9].

A experiência tem demonstrado que a alumina previamente calcinada é a substância mais conveniente para ser utilizada como material de referência, quando se pretende estudar matérias-primas argilosas. Em casos especiais pode-se utilizar também, óxido de magnésio, quartzo fundido em pó, ferrite, silicato em pó e mesmo substâncias orgânicas, caso as amostras estudadas sejam de materiais orgânicos. A escolha de um material de referência é mais ou menos empírica, e deve ser cuidadosa quando se pretende medir a área do pico, pois neste caso, só podem ser tolerados pequenos desvios da linha base [9].

1.5.1.1.5 Efeito da compactação

A maior ou menor compactação da amostra e da referência, pode afectar o aspecto da curva DTA, pois modifica não apenas a transferência de calor da parede das cavidades para as junções dos termopares, mas no caso de reacções de decomposição, interfere também sobre o fluxo de gases [9].

Em condições ideais, deve efectuar-se uma compactação firme, de modo a diminuir o gradiente térmico, dado que boa compactação aumenta a condutividade térmica, tornando os resultados mais reprodutíveis.

Deve-se, porém, tomar muito cuidado para que a compactação da amostra seja, tanto quanto possível, igual ao da referência, caso contrário poderão surgir acentuados desvios.

1.5.1.1.6 Influência da atmosfera do forno

O efeito da atmosfera circundante assume grande importância, uma vez que algumas das reações estudadas através da ATD envolvem perdas de massa, que se devem a reações de decomposição [9].

O controlo da atmosfera permite exercer um domínio sobre as reações para as quais o gás é reagente ou produto, podendo-se utilizar atmosferas de gases inertes como N₂ e ar [9].

1.5.2 Calorimetria de Varrimento Diferencial

O DSC foi desenvolvido com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no ATD ou compensá-las, uma vez que possibilita a determinação da quantidade de calor associada a uma determinada reação.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria de Varrimento Diferencial, o primeiro é denominado de DSC de compensação de energia e o segundo de DSC de fluxo de calor.

1.5.2.1 DSC de compensação de energia

O DSC de compensação de energia foi criado por Perkin-Elmer Co. (1964), dos dois tipos de DSCs, foi o primeiro a ser criado, dando, por isso, o nome à técnica.

Neste equipamento (Fig.4) a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes, com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitorizadas e geradas por filamentos de platina, actuando assim como termómetros resistivos e aquecedores [11].

A técnica regista a diferença de energia necessária para aquecer a amostra e a referência à mesma taxa de aquecimento, permitindo assim calcular a energia das reacções que ocorrem na amostra, uma vez que a diferença da energia necessária para aquecer a amostra e a referência é proporcional à energia da reacção.



Figura 4 – DCS de compensação de energia, **A**-Amostra, **R**-Referência [11].

1.5.2.2 DSC de fluxo de calor

O DSC de “fluxo de calor” (Fig.5), é semelhante ao ATD, uma vez que usa apenas um forno, onde os cadinhos da amostra e da referência são colocados sobre um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são aquecidas em simultâneo.

O potencial eléctrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno. O fluxo é então medido através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de calor libertado ou absorvido, pela ocorrência de reacções endo ou exotérmicas, ou devido a diferenças de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

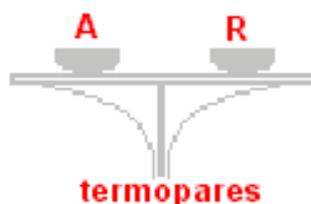


Figura 5 – DSC de fluxo de calor, **A**- Amostra, **R** - Referência [11].

1.6 Determinação da capacidade calorífica

Uma das aplicações do DSC é na medição da capacidade calorífica de um material a diferentes temperaturas.

Em termos simples, ao efectuar uma análise com os cadinhos vazios de ambas (amostras e referência), a linha de base do DSC é uma linha horizontal. Quando uma amostra é introduzida, a linha de base é deslocada proporcionalmente à capacidade calorífica da amostra (Fig.6) [7].

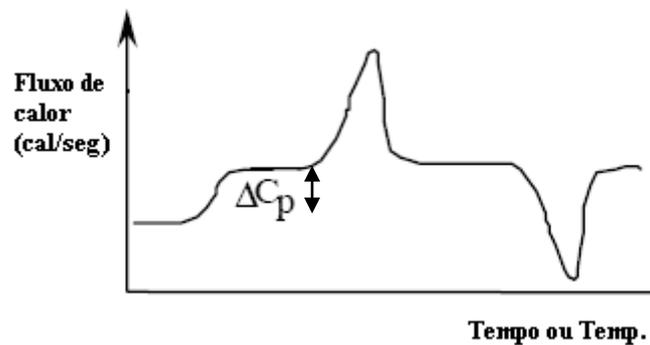


Figura 6 – Demonstração da variação c_p numa análise de DSC [12].

Quando se fornece calor (Q) a uma determinada amostra, esta vai sofrer elevação da temperatura (ΔT). A quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um quilograma de material é denominada por capacidade calorífica, c_p . Tendo em conta que nas curvas DSC, se regista o fluxo de calor diferencial, ou seja o calor (Q) necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura (ΔT), é possível conhecer o valor da capacidade calorífica.

Para o cálculo do c_p da amostra pode-se utilizar a equação demonstrada em [12], ou seja:

$$\Delta C_p = C_p(\text{amostra}) - C_p(\text{referência}) \quad \text{Equação 3}$$

em que o c_p da referência é conhecido e o Δc_p é obtido através da representação gráfica de uma análise de DSC.

Quanto à ATD, verifica-se a ocorrência de significativos desvios da linha de base, motivados por factores inerentes ao próprio equipamento e a diferenças de capacidade calorífica das amostras em análise [11]. Através de calibração com padrões, cuja capacidade calorífica seja conhecida, será então possível determinar esta propriedade nas amostras em análise.

Relativamente às argilas, a capacidade calorífica depende da sua composição mineralógica, [13]. A Tab.5 contém valores típicos de capacidade calorífica de alguns minerais argilosos. A capacidade calorífica varia de mineral para mineral, pois esta propriedade está relacionada com a capacidade de vibração dos átomos, ou seja se existe necessidade de fornecer mais energia para que a temperatura do mineral aumente 1°C, energia essa dispendida na vibração atômica da estrutura do mineral.

Tabela 5 – Capacidade calorífica de alguns minerais argilosos [14].

Minerais Argilosos	Temperatura (K)	Capacidade calorífica (J/kg.K)
Vermiculite	303-373	858,29
Haloisite	298	954,59
Caulinite	298	950,40
Moscovite	298	808,05
Na-Montmorilonite	273-303	799,68

Capítulo 2 Metodologia

Para este estudo foram seleccionadas aleatoriamente 9 argilas, garantindo, no entanto, que as argilas se apresentavam tal como foram extraídas, ou seja sem qualquer tipo de tratamento ou beneficiação e que diferiam entre si, de forma a obter alguma variedade nos tipos de argila em estudo. Deste modo, seleccionaram-se argilas tipo *ball clay*, argilas vermelhas e caulinos. Para facilitar a sua identificação foram atribuídas designações de *BC* para as *ball clay*, de *AV* para as argilas vermelhas e de *C* para os caulinos (Tab.6).

Tabela 6 – Designação e classificação das amostras argilosas.

Tipo de argila	Ball Clay				Argila Vermelha			Caulino	
Designação da amostra	<i>BC1</i>	<i>BC2</i>	<i>BC3</i>	<i>BC4</i>	<i>AV1</i>	<i>AV2</i>	<i>AV3</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>

A caracterização das argilas pode envolver a sua análise química, mineralógica e física e, ainda, o seu comportamento térmico.

A caracterização química e mineralógica englobou a análise química por fluorescência de raios X (FRX), a análise mineralógica por difracção de raios X (DRX), e o cálculo da percentagem de componentes presentes nas argilas através do cruzamento de ambos os dados.

Diferentes propriedades físicas foram estudadas nas argilas em cru e após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C. Nas argilas em cru efectuaram-se determinações de resíduo ao peneiro, curvas tensão-deformação (para avaliação da plasticidade) e resistência mecânica. Após tratamento térmico foi avaliada a resistência mecânica, a retracção seco-cozido, a absorção de água, a perda ao rubro e a cor.

A caracterização térmica envolveu análises termogravimétricas (ATG), térmicas diferenciais (ATD) e dilatométricas em cru e em provetes previamente sinterizados a 1100°C.

2.1 Caracterização química e mineralógica

A determinação da composição química efectuou-se num Espectrómetro de Fluorescência de Raios X (FRX) de marca *RX Venus 100 Minilab* e a análise mineralógica num difractorómetro de raios X (DRX) de marca RIGAKU D/MAX-B (Cu K α).

As propriedades das argilas dependem essencialmente da sua composição mineralógica, onde a natureza e quantidade de cada mineral argiloso presente pode representar significativas alterações de comportamento. Genericamente, todos os minerais argilosos contêm na sua composição grupos constituídos pelos mesmos óxidos, ou seja, por SiO₂, Al₂O₃ e outros óxidos, nomeadamente de metais alcalinos e alcalino terrosos. Esta semelhança entre a composição química dos diferentes minerais argilosos, faz com que a análise química por FRX, seja muito limitada na avaliação das potenciais propriedades das argilas. No entanto, é bastante útil na detecção de impurezas misturadas com as argilas ou nelas incorporadas como solução sólida.

A necessária quantificação da composição mineralógica, pode ser efectuada por DRX, utilizando o método de padrão interno, fazendo curvas de calibração para cada mineral argiloso presente. No entanto, esta calibração é de difícil execução, porque não é fácil isolar cada mineral argiloso presente numa argila.

Alternativamente, é possível estimar a composição mineralógica por cruzamento de dados provenientes destas duas análises, nomeadamente a análise quantitativa sobre óxidos presentes na amostra (FRX) e a identificação dos minerais por eles formados (DRX), através de cálculos de estequiometria. Este método, neste caso em particular, apresenta algumas deficiências, porque a estequiometria das argilas varia significativamente. As argilas possuem elevados níveis de solubilidade para alguns elementos, sendo difícil definir a sua composição, veja-se o exemplo da dolomite, com composição genérica (Mg,Ca)CO₃.

Apesar das limitações apresentadas e na falta de alternativas credíveis, mas com a necessidade de conhecer a composição mineralógica das argilas em estudo, procedeu-se aos referidos cálculos de estequiometria. Salienta-se novamente, que os resultados obtidos devem ser analisados cientes das incertezas deste método.

2.1.1 Análise mineralógica quantitativa

A FRX, assumindo que todos os elementos metálicos estão associados ao oxigénio na forma mais estável em condições de pressão e temperatura normais, determina os óxidos presentes e as respectivas quantidades, em percentagem ponderal. O método para estimar a composição mineralógica, baseia-se na resolução linear de equações, construídas através da combinação da análise mineralógica e da análise química, onde os elementos são todos considerados existindo na forma de óxidos. A solução deste sistema linear fornece uma resposta à provável constituição mineralógica.

Tal como referido, os resultados do FRX apresentam-se na forma de óxidos em percentagem ponderal, pelo que tem de se transformar em fracção molar (através do peso molecular de cada óxido) (Tab.7), para assim se poder cruzar dados do número de moles de óxidos (determinado por FRX) (Tab.7) com a estequiometria do mineral (identificado por DRX) (Tab.8).

A resolução linear de equações baseia-se na determinação da solução de um sistema de duas matrizes, denominadas de *A* e *B*. A matriz *A*, corresponde à fracção molar de cada óxido contido no composto e a matriz *B* ao número de moles de cada composto presente na argila. Exemplificando tem-se que:

$$\% \text{ Molar de óxido no composto} = \sum ([A] \times [B])$$

Como a matriz é um sistema de *n* equações com *n* incógnitas, pode-se resolver de uma forma rápida e expedita através de métodos numéricos (função *Solver* do *Excel*). Esta função resolve as equações com base num erro total (Tab.8), que deve ser o mais próximo de um valor nulo e é definido como a diferença do quadrado do número de moles do óxido constituinte do composto (valor proveniente FRX) (Tab.7) e a fracção molar da solução da resolução linear de equações (valor proveniente DRX) (Tab.8).

A composição mineralógica estimada pelo método apresenta-se em percentagem ponderal na Tab.8.

Para que o método numérico utilizado convirja, é necessário impor algumas restrições físicas, nomeadamente, a percentagem de cada mineral presente tem de ser positiva e o total tem de ser 100%. Por vezes surgem óxidos detectados por FRX sem correspondente mineral detectado por DRX, podendo este facto dever-se a estes óxidos estarem presentes em pequenas percentagens, não detectáveis por DRX ou por formarem

soluções sólidas com os minerais presentes em maior abundância. Estes óxidos são considerados como “outros”, na determinação da composição mineralógica.

Tabela 7 – Dados provenientes de uma análise de FRX, para a amostra *BCI*.

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Total (%)</i>
Massa (g) FRX	56,37	28,77	2,09	0	0,1	0,71	0,19	1,84	0,59	0,27	100
Massa de óxidos necessários (g)	56,37	28,77						1,84			86,98
Massa de óxidos necessários para 100 g	64,81	33,08						2,12			100
Massa de óxidos excluídos (g)			2,09		0,10	0,71	0,19		0,59	0,27	3,95
Peso molecular (g/mol)	60,08	101,96	159,69	70,94	28,01	40,31	61,98	94,20	79,90	141,94	
Óxidos (mol)	0,9382	0,2822						0,0195			1,2399
% Molar	75,67	22,76						1,58			

Tabela 8 – Exemplo da obtenção da percentagem ponderal de cada elemento presente na amostra *BCI*.

<i>Matérias-Primas</i>	<i>Fórmulas Químicas (DRX)</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Nº moles</i>	<i>%Molar</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>%Ponderal</i>
Quartzo	<i>SiO₂</i>	1,00			0,37	58,74	60,08	22,53
Caulinite	<i>Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O</i>	2	1		0,22	35,13	258,13	57,89
Moscovite	<i>KO_{0,5} Al₂O₃ 3SiO₂ AlO_{1,5}.H₂O</i>	3	1,5	0,5	0,04	6,14	398,30	15,61
Total		0,938	0,282	0,020	Erro Total	3,22E-13		
Erro		5,54E-15	6,3E-15	3,1E-13				

2.2 Caracterização física

Neste trabalho, a caracterização física pretende avaliar as diferenças entre as argilas em estudo, como elemento de decisão na substituição de argilas numa pasta cerâmica. É evidente, que algumas propriedades aqui determinadas não são relevantes em alguns sectores da indústria cerâmica, no entanto, podem ser de grande importância para outros sectores, pelo que se procedeu a uma análise geral das propriedades das argilas.

O comportamento de uma argila quando incorporada numa pasta cerâmica, pode diferir bastante do seu comportamento isoladamente, contudo, o conhecimento das suas propriedades intrínsecas é fundamental para uma eficaz formulação de pastas.

2.2.1 Distribuição Granulométrica

A análise da quantidade de resíduo em peneiros distintos, consistiu na passagem de 100g da amostra dispersa em água, por uma série de peneiros de 180, 125, 63 e 45 μm . Posteriormente a quantidade de resíduo correspondente a cada peneiro foi seca na estufa e de seguida pesada.

2.2.2 Teste de Plasticidade - Curvas Tensão Deformação

A plasticidade das argilas foi avaliada através da análise de curvas tensão-deformação obtidas em testes à compressão. Este teste realiza-se num tensómetro *LLOYD Instruments LR 30K*, a uma velocidade de 2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, sobre três provetes cilíndricos com valores de humidade diferentes. No início do ensaio é medida a altura, L_0 e o diâmetro do provete, d .

Durante o ensaio, o equipamento monitoriza os valores da força aplicada, F (N) e o alongamento L (mm), para cumprir com a velocidade de contracção imposta.

Para a representação e interpretação de resultados é necessário efectuar um tratamento de dados, para correcção da forte deformação plástica observada. Considerando-se que existe conservação de volume (V), calcula-se a área real em cada instante A_i , do provete para cada ponto de deformação, pela equação $A_i = V / L_i$, posteriormente calcula-se a tensão σ , através da divisão entre a força aplicada (F) e a área real em cada instante, A_i . A deformação, ε , calculada através da equação $\varepsilon = L_i / L_0$ só é válida para pequenas deformações, o que não é o caso, pois as argilas apresentam uma deformação plástica acentuada, usando-se a equação $\varepsilon = -\ln (L_i / L_0)$, que é o resultado do integral da equação anterior, o que diminui o erro de cálculo da deformação.

No presente estudo a avaliação qualitativa da plasticidade é efectuada pela comparação das curvas tensão-deformação, para argilas diferentes e com humidades semelhantes.

2.2.3 Conformação para caracterização física

A conformação das argilas realizou-se por extrusão, para tal foi necessário um pré-tratamento das mesmas para que estas adquiram as propriedades ideais para este tipo de conformação. Sendo assim homogeneizou-se a argila, através de uma diluição e verteu-se para um molde de gesso com passagem prévia por um peneiro de 125 μm , com o fim de retirar possíveis resíduos, tais como materiais orgânicos (paus, folhas), areias grosseiras.

A extrusão foi efectuada numa extrusora manual, sendo obtidos 10 provetes cilíndricos para caracterização em seco, outros 10 para cada temperatura de cozedura e 1 provete rectangular para cada temperatura, para avaliação da cor. Os provetes foram marcados com uma distância de 5cm em verde, para posterior medida da retracção.

Após conformação, os provetes foram sujeitos a uma secagem ao ar livre de 24 horas, seguida de uma secagem de 8 horas numa estufa a 110°C.

Nos provetes para caracterização em cru foi avaliada a retracção e a resistência mecânica à flexão.

A cozedura dos provetes efectuou-se numa mufla eléctrica, à temperatura de 1000, 1100 e 1200°C, num ciclo de 8 horas, frio a frio com patamar de cozedura de 2 horas.

Após a cozedura foi avaliada a resistência mecânica à flexão, retracção linear, perda ao rubro e absorção água.

2.3 Caracterização térmica

Englobou uma série de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância foram medidas de forma contínua, em função da temperatura e num ciclo térmico controlado.

2.3.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial

Foram efectuadas análises térmicas, ATD e TG, no equipamento Netzsch STA 409 EP às amostras argilosas em estudo. As condições impostas à análise térmica incidem na velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, num intervalo de temperaturas de 20 a 1200°C . O material de referência foi a alumina calcinada e os cadinhos usados foram ambos de alumina.

O tratamento de dados adquiridos no STA (do inglês *Simultaneous Thermo Analysis*) realiza-se num programa desenvolvido no âmbito deste trabalho e tem o objectivo de representar graficamente a perda de peso em função da temperatura, para a TG, e a variação de temperatura da amostra com a temperatura ou tempo de aquecimento, para a ATD, assim como, a determinação da entalpia das reacções e da capacidade calorífica das amostras.

2.3.2 Análise dilatométrica

A análise dilatométrica é executada em provetes crus e em provetes cozidos a 1100°C , o equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo 402 PC. A análise dilatométrica em cru é realizada entre $25-1000^{\circ}\text{C}$, enquanto que a análise em cozido é entre $25-600^{\circ}\text{C}$, ambas com velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em que a vareta de apalpação é de Al_2O_3 .

Com a análise ao provete cru, pretende-se avaliar a temperatura de sinterização da argila, para além da definição da taxa de aquecimento e arrefecimento, para elaboração da curva de cozedura.

A dilatometria efectuada a provetes previamente cozidos visa o cálculo do coeficiente de dilatação, que é muitas vezes utilizado para estudos de acordo pasta-vidrado.

2.4 Determinação de ΔH

Os resultados provenientes da ATD apresentam sempre uma pequena inclinação devida ao desvio de linha de base, podendo este ser variável devido às condições impostas à análise ou ao funcionamento do equipamento.

Por isso é necessário proceder-se a correcções de linha base, procurando obter-se uma linha horizontal o mais próxima possível do valor zero. Num ensaio ATD, com o material de referência nos dois cadinhos seria de esperar obter uma linha horizontal e de valor nulo, ou seja, amostra e referência teriam sempre a mesma temperatura. Porém devido a efeitos já descritos anteriormente, a curva pode sofrer alguns desvios.

O cálculo da energia de reacção por intermédio de uma análise térmica diferencial (ATD), já foi estudado anteriormente [15-18] e todos os trabalhos referem que a maior dificuldade é em definir a referida linha de base para correcção dos resultados experimentais.

Se a análise a uma dada amostra fosse efectuada num DSC o valor de entalpia seria um valor obtido de uma forma directa, mas no presente estudo pretende-se calcular o valor da energia de reacção (Jkg^{-1}) através de uma ATD pela equação 2:

$$\Delta H = K \frac{A}{m}$$

onde A é a área do pico (V.s), m a massa da amostra (kg) e K uma constante de calibração do equipamento ($\text{JV}^{-1}\text{s}^{-1}$), determinada através da utilização de padrões (descrição em 2.4.2).

Após subtracção da linha de base, a área de cada pico é calculada através da integração numérica entre o instante inicial e final da reacção. A energia total, somatório das energias de todas as reacções presentes (endo ou exotérmicas), é calculada pelo integral de toda a curva obtida por DTA

2.4.1 Correção de linha de base

Do ponto de vista metodológico, este trabalho pretende comparar diferentes métodos de correção de linha de base.

Um dos métodos, o mais tradicional, consiste na subtração de uma linha de base obtida pela utilização de um padrão externo. A obtenção da linha de base é feita colocando em ambos os cadinhos o material de referência, que neste caso é a alumina e a curva obtida corresponde à linha de base.

O método alternativo, proposto neste trabalho, consiste na aproximação de um polinómio aos resultados obtidos sobre a mostra em estudo, após exclusão de todos os picos endotérmicos ou exotérmicos presentes. Deste modo, o polinómio conseguido é a linha de base para essa dada amostra (padrão interno). Foi desenvolvido um programa para o tratamento de dados das análises térmicas, que permite realizar um polinómio até a um grau de 25, possibilitado assim a aproximação adequada do grau do polinómio à amostra. A escolha do grau do polinómio revelou-se de extrema importância para a qualidade dos resultados obtidos, sendo os graus entre 8 e 12 os mais utilizados

Para seleccionar o método mais adequado, efectuou-se a correção de linha de base pelos dois métodos propostos para a mesma amostra, Fig.7 e Fig.8.

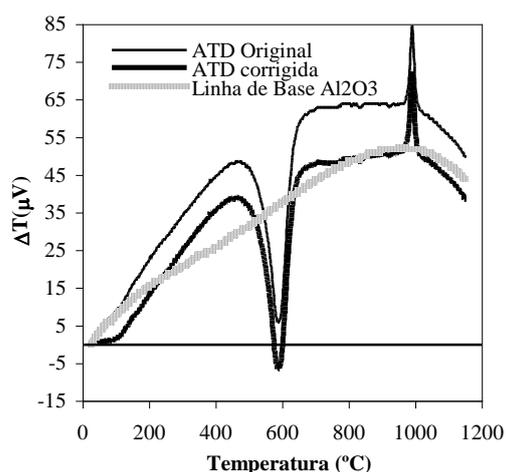


Figura 7 – Demonstração da correção de uma análise térmica diferencial, por subtração de linha de base.

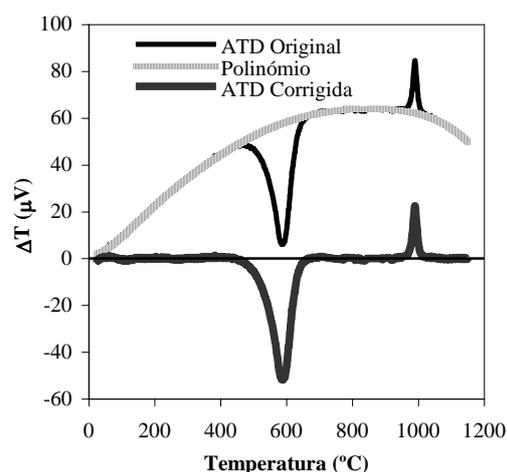


Figura 8 – Demonstração da correção de uma análise térmica diferencial, por aproximação polinomial.

Comparando os dois métodos de correcção de linha de base, para o exemplo demonstrado, verifica-se que a correcção por um polinómio é a mais adequada, uma vez que anula praticamente todos os desvios de linha de base e apenas salienta os picos endotérmicos e exotérmicos, que neste caso permitem um cálculo da energia envolvida na reacção com o menor erro possível.

Daí o método de correcção polinomial ter sido o seleccionado para todas as correcções de linha de base durante este trabalho.

2.4.2 Calibração

A calibração para cálculo do ΔH por uma DTA, consiste em efectuar uma análise térmica diferencial a um material em que a energia de decomposição seja conhecida, e calculando-se o K com base na equação 2:

$$K = \Delta H \times \frac{m}{A}$$

Um dos materiais escolhidos para calibrar foi o sulfato de lítio, Li_2SO_4 , uma vez que a sua decomposição ocorre num intervalo de temperatura entre os 550 e 700°C (Fig.9), que é bastante próximo do intervalo de temperatura de saída das águas de estrutura de um composto argiloso. A energia de decomposição é de 228,1 J.g⁻¹[10].

Através do programa desenvolvido, determinou-se a área do pico, que se dividiu pela massa correspondente, originando um valor de $9,874 \times 10^{-3}$ V.s.kg⁻¹, que se considerou corresponder, a energia de $228,1 \times 10^3$ J.kg⁻¹, o que originou um valor de K de $2,31 \times 10^{-7}$ J/(V.s).

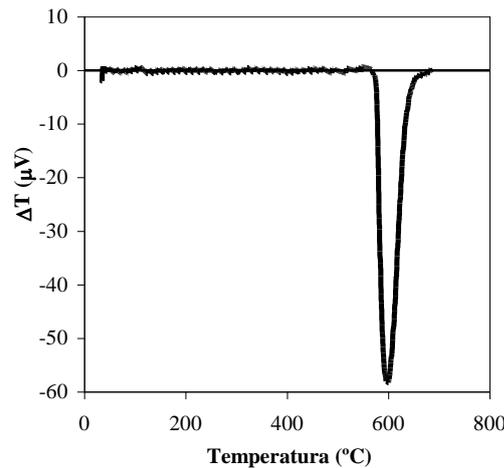


Figura 9 – Análise térmica diferencial corrigida do Li_2SO_4 .

2.5 Determinação da Capacidade Calorífica

Uma análise de DSC permite, com exactidão avaliar, a quantidade de calor fornecida e/ou libertada pela amostra, enquanto que uma ATD apenas mede a diferença de temperatura entre padrão e amostra. O cálculo do c_p por uma análise de DSC é, portanto, facilitado, uma vez que se sabe exactamente o calor necessário para elevar a temperatura do material.

Como na indústria cerâmica, normalmente, as empresas não têm um equipamento de DSC, esta etapa teve como objectivo desenvolver uma possível metodologia de cálculo da capacidade calorífica através de uma ATD.

Tendo por base que,

$$Q = m \times c_p \times \Delta T \quad \text{Equação 4}$$

e considerando que o calor fornecido para o material de referência e para a amostra é o mesmo, $Q_{\text{Ref}} = Q_{\text{Amostra}}$, resulta que:

$$m_R \times c_{p,R} \times T_R - m_A \times c_{p,A} \times T_A = 0 \quad \text{Equação 5}$$

em que m_R (kg) e m_A (kg) correspondem à massa de material de referência e de amostra respectivamente, $c_{p,A}$ a capacidade calorífica da amostra, $c_{p,R}$ a capacidade calorífica da referência, T_R a temperatura da referência e T_A a temperatura da amostra, que é obtida somando dT a T_R . Em que dT é a diferença de temperatura entre a referência e a amostra, obtido experimentalmente por ATD.

Assume-se, então, que a diferença entre a linha de base do material de referência e a linha de base da amostra, corresponde a diferenças de capacidade calorífica. Estas linhas de base foram determinadas por ajuste polinomial, através do programa desenvolvido.

Como o equipamento fornece o valor de dT em μV , para o converter em temperatura é necessário ter em conta o tipo de termopar utilizado, Pt – Pt Rh 10%, para este tipo de termopar, 1 μV corresponde a 0,18°C.

Para o cálculo do c_p da amostra e para evitar possíveis efeitos geométricos inerentes ao equipamento, definimos uma constante geométrica k_c à qual estão associados pequenos desvios no funcionamento do equipamento. Deste modo, a partir da Eq.4, o cálculo do $c_{p,A}$ de cada amostra pode ser efectuado segundo a equação:

$$c_{p,A} = k_c \times \frac{m_R \times c_{p,R} \times T_R}{m_A \times T_A} \quad \text{Equação 6}$$

A constante k_c é determinada através de uma análise ATD, com o material de referência, alumina neste caso, nos dois cadinhos do equipamento, aplicando a seguinte equação.

$$k_c = \frac{m_A \times T_A}{m_R \times T_R} \quad \text{Equação 7}$$

Verificou-se que k_c pouco varia com a temperatura e apresenta um valor médio muito próximo da unidade (1,047), o que sugere que a localização dos cadinhos no equipamento se encontram em posições equivalentes, ou seja equidistantes em relação à parede do forno. (Fig.10).

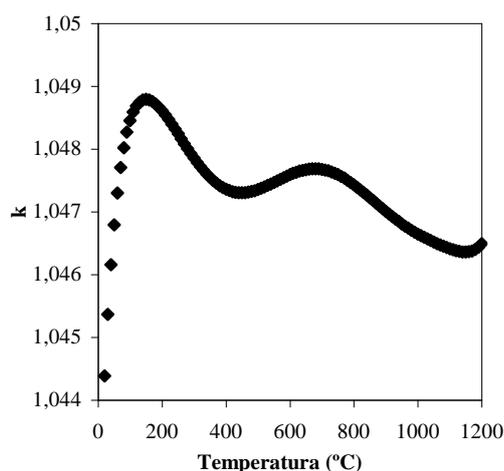


Figura 10 – Representação gráfica da constante k_c .

Com o objectivo de validar este método de determinação do c_p , efectuaram-se algumas análises sobre substâncias com c_p conhecidos [19]. O c_p da amostra que se pretende calcular, foi obtido num intervalo entre 20 e 1200°C e foi depois comparado com valores de c_p tabelados para a mesma amostra.

Para a selecção dos compostos utilizados como padrão, teve-se em conta a estabilidade da capacidade calorífica numa gama de temperatura e a inexistência de reacções de decomposição.

Deste modo foram seleccionados o óxido de magnésio, MgO, o óxido de titânio, TiO₂, e óxido de zircónia, ZrO₂, em que as equações para a determinação do c_p são apresentadas na Tab.9.

Tabela 9 – Equação para determinação da capacidade calorífica, para os compostos padrão [19].

	Equação para determinação c_p (T=K; 0°C=273,1K), cal/K.mol)
MgO	$10,86+0,001197T-208700/T^2$
TiO₂	$11,81+0,00754T-41900/T^2$
ZrO₂	$11,62+0,01046T-177700/T^2$

Comparando a capacidade calorífica calculada pelo método proposto, com a capacidade calorífica padrão de cada composto (Fig.11 a Fig.13), verifica-se que os valores

não são muito concordantes, exceptuando o caso do ZrO_2 em que o c_p experimental e padrão são coincidentes entre 20 e 400°C.

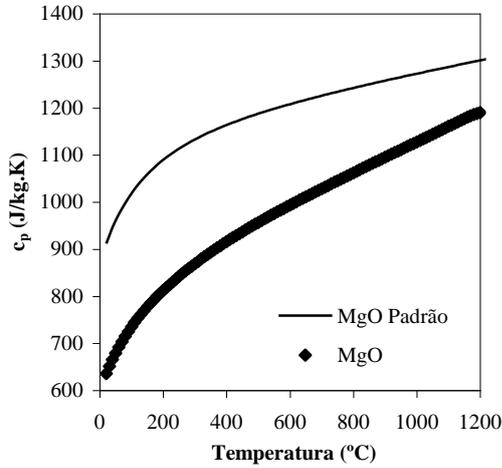


Figura 11 – Capacidade calorífica do MgO padrão e experimental.

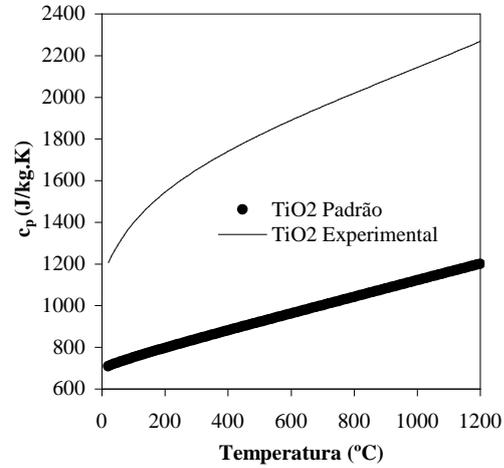


Figura 12 – Capacidade calorífica do TiO₂ padrão e experimental.

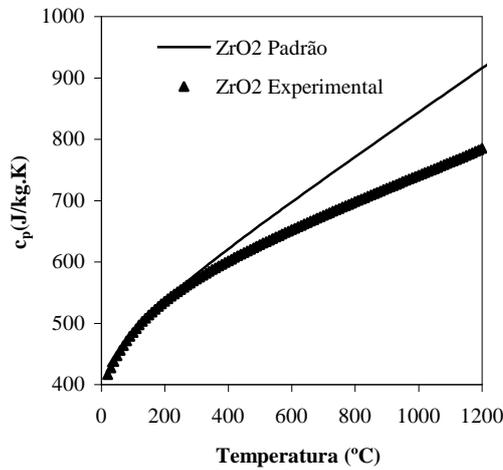


Figura 13 – Capacidade calorífica do ZrO₂ padrão e experimental.

Deste modo, o método proposto não apresenta fiabilidade para o cálculo do c_p através dos resultados de uma análise térmica diferencial.

No entanto, poderá ser um tema a explorar futuramente de uma forma mais completa, uma vez que os valores obtidos são por vezes dentro da mesma ordem de grandeza e de tendência semelhante. As diferenças entre os dados experimentais e padrão, podem dever-se a alguns problemas a nível instrumental, tais como a desigualdade das massas de referência e amostra e/ou diferenças do empacotamento dos pós, originando os desvios observados.

Capítulo 3 Análise comparativa de argilas

Neste capítulo será efectuada uma avaliação da substituição de uma argila com decomposição energética superior por uma argila com decomposição energética inferior, tomando em conta as características químicas, físicas e mineralógicas de cada uma.

Nas argilas em questão a energia total de reacção deve-se essencialmente a três reacções distintas, a saída de água adsorvida (100-200°C)[7], a saída de água de estrutura (500-700 °C)[7] e a formação de mulite (900-1200°C).

Os valores de perdas de peso e de energia de reacção, de cada pico endotérmico e exotérmico evidenciado na TG e ATD, foram obtidos por integração numérica, através do programa *Visual Basic* desenvolvido no âmbito desta tese. A energia total de cada argila é dada pelo integral de toda a curva obtida por ATD.

A análise da substituição de argilas foi efectuada entre argilas da mesma “família” ou seja, em três grupos distintos: argilas *ball clay*, argilas vermelhas e caulinos.

A capacidade calorífica das argilas, apesar do método de determinação não ter sido validado, é apresentada neste capítulo, pois, apesar de não ser um valor preciso, pode dar uma ideia comparativa entre as diferentes argilas em análise.

Por fim, é apresentada uma análise das repercussões energéticas resultantes da substituição de argilas de elevada energia de decomposição, por outras de menor energia.

3.1 Argilas tipo *Ball Clay*

Segundo a classificação de argilas e a análise química e mineralógica (Tab.10), as argilas *BC1*, *BC2* e *BC4* podem ser classificadas como *ball clay*, sendo a argila *BC1* essencialmente caulinítica, e a *BC2* e *BC4* caulinítico-moscovítica.

A argila *BC3* é idêntica à argila *BC1*, em termos de análise mineralógica (Anexo I) e energia de decomposição (Anexo III), daí não ser usada para avaliação da substituição das argilas, uma vez que resultaria em conclusões idênticas.

Tabela 10 – Composição química e mineralógica das argilas *BC1*, *BC2* e *BC4*, em % ponderal.

Amostra		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
<i>BC1</i>	Química	56,37	28,77	2,09	<0,01	0,10	0,71	0,19	1,84	0,59	0,27
	Mineralógica	Sílica ≈ 22,53		Caulinite ≈ 57,90		Moscovite ≈ 15,61		Outros ≈ 3,96			
<i>BC2</i>	Química	57,18	27,59	2,03	<0,01	0,19	1,22	0,28	2,54	0,78	<0,01
	Mineralógica	Sílica ≈ 25,28		Caulinite ≈ 42,77		Moscovite ≈ 27,42		Outros ≈ 4,53			
<i>BC4</i>	Química	61,02	26,83	1,59	<0,01	0,08	0,72	0,45	2,77	0,78	<0,01
	Mineralógica	Sílica ≈ 25,84		Caulinite ≈ 28,16		Moscovite ≈ 42,55		Outros ≈ 3,45			

Cruzando os dados estimados para a análise mineralógica (Tab.10) com difractograma de raio X (Fig.14), verifica-se que a caulinite encontra-se com intensidade de picos proporcional à percentagem ponderal do mineral para as diferentes amostras. Quanto à sílica os picos apresentam intensidades diferentes, mas a análise mineralógica apresenta percentagens idênticas, o que pode explicado pelo grau de cristalinidade do mineral, que proporciona intensidade de picos diferentes. Em relação à moscovite existem diferenças significativas na análise mineralógica, no entanto o difractograma apresenta picos com intensidades bastante idênticas, nas diferentes amostras, o que pode revelar uma estimativa da análise mineralógica ou identificação de minerais na análise de DRX incorrecta.

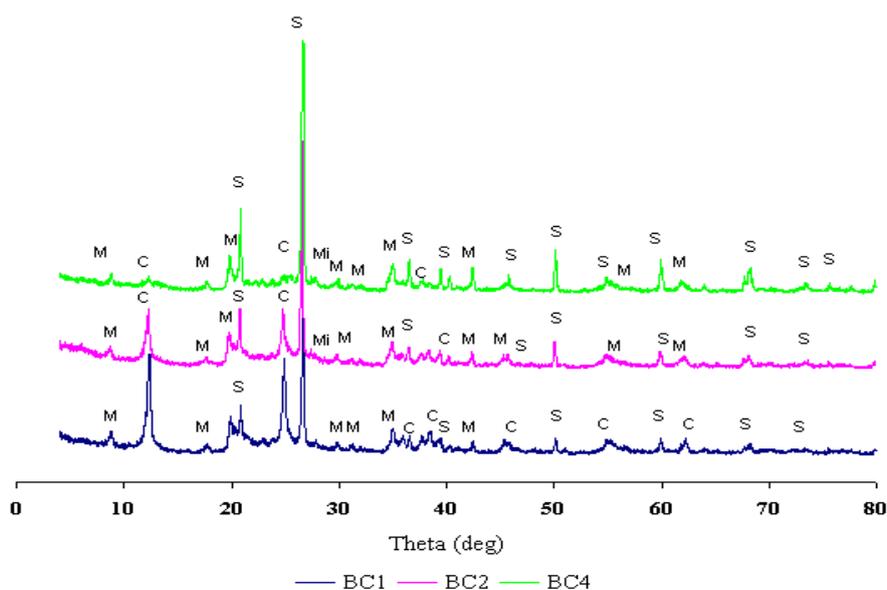


Figura 14 – Difractograma de raios X das amostras *BC1*, *BC2* e *BC4* (M – Moscovite; C – Caulinite; Mi – Microclina; S – Sílica).

Segundo as análises térmicas, Fig.15 e 16, verifica-se que as argilas *BC1* e *BC2*, são semelhantes, diferindo apenas no pico de saída da água adsorvida, uma vez que a argila *BC2*, tem um pico bastante acentuado, o que pode evidenciar a presença de montmorilonite, apesar de não ter sido detectada pela análise DRX.

A presença de matéria orgânica também não deve ser ignorada, uma vez que a perda de peso da argila *BC2* prolonga-se até aos 400 °C (Fig.16), ao contrário das argilas *BC1* e *BC4* em que a perda de peso termina aos 200°C. A eventual presença de matéria orgânica promove uma reacção exotérmica com conseqüente inflexão positiva na curva, dificultando de certo modo a correcção de linha de base e determinação exacta da energia de reacção através de ATD.

Em relação à argila *BC4* os picos observados na análise térmica diferencial e a perda de peso na análise termogravimétrica, são menos intensos, pois a quantidade de caulinite comparada com as argilas *BC1* e *BC2* é bastante inferior (Tab.10 e Fig.14), daí a saída em menor quantidade de águas de estrutura, menor formação de mulite e por conseqüência menor energia de reacção.

A moscovite é um mineral que têm capacidade de retenção de água adsorvida, logo segundo a análise mineralógica estimada deveriam existir mais diferenças, entre as amostras, na intensidade dos picos e na perda de peso referente entre os 100-200°C, mas como já foi referido a estimativa na percentagem ponderal deste mineral pode estar incorrecta.

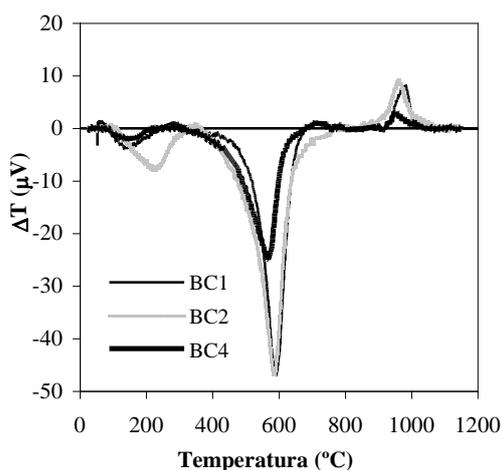


Figura 15 – Análise térmica diferencial das amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

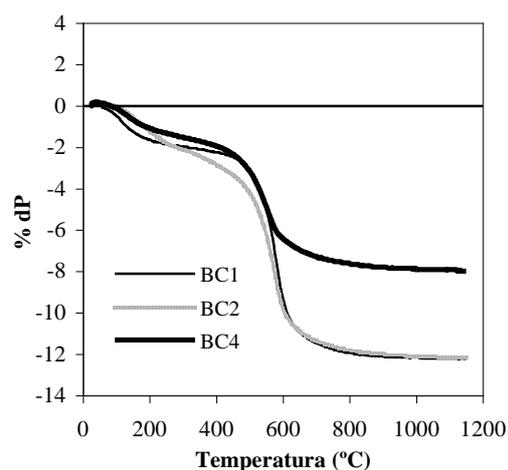


Figura 16 – Análise termogravimétrica das amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

Tendo em conta que a argila *BC4* é a que possui menor energia de reacção, será esta a ideal para substituir, quer a argila *BC1*, como a *BC2* (Tab.11). Deste modo, ao substituir a argila *BC1* pela *BC4* teríamos um decréscimo na energia de reacção de 31,4%, enquanto na substituição de *BC2* pela *BC4* o decréscimo seria de 33,3%.

Tabela 11 – Características dos picos de reacção das amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

Amostra		Pico da saída de água adsorvida	Pico da saída de água de estrutura	Pico da formação da mulite	Total
	Temperatura	155°C	595°C	989°C	
<i>BC1</i>	Energia (kcal/kg)	-7,6	-90,8	9,4	-89,02
	Perda de peso (%)	1,4	9,7	0,0	12,20
	Temperatura	226°C	591°C	974°C	
<i>BC2</i>	Energia (kcal/kg)	-17,5	-105,4	13,8	-91,65
	Perda de peso (%)	2,1	9,1	0,0	12,2
	Temperatura	153°C	571°C	961°C	
<i>BC4</i>	Energia (kcal/kg)	-3,8	-57,6	0,3	-61,1
	Perda de peso (%)	1,2	6,0	0,0	8,0

Mais uma vez a semelhança entre as argilas *BC1* e *BC2* é evidenciada na análise dilatométrica (Fig.17). A argila *BC4* apresenta uma curva típica da presença de minerais micáceos, com um patamar típico entre os 650-850°C, e com uma dilatação bastante superior. Numa possível substituição, quer da argila *BC1* como *BC2* pela argila *BC4*, exige um reajuste na taxa de aquecimento na realização de uma curva de cozedura, pois têm comportamentos distintos.

A avaliação da plasticidade (Fig.18) é efectuada a argilas que apresentam humidades semelhantes, o que permite verificar que a argila mais plástica é a argila *BC2* e a menos plástica é a *BC1*, a argila *BC4* detém uma plasticidade intermédia. Esta situação pode ser justificada pelas diferenças na tensão de cedência e pelo prolongamento da deformação, em que a tensão de cedência mais baixa e o maior prolongamento na deformação pertencem à argila *BC2*, logo a mais plástica. Numa eventual substituição das argilas, uma possível solução para ajuste da plasticidade seria controlar a quantidade de água a adicionar.

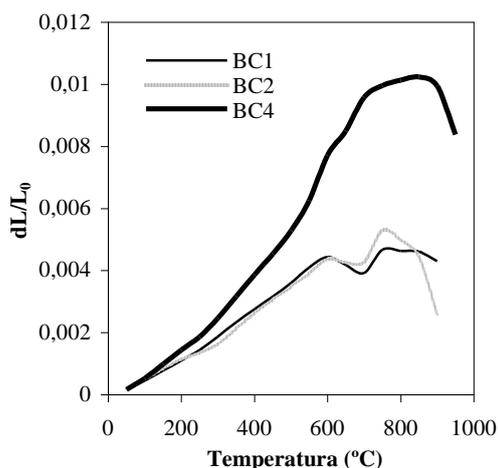


Figura 17 – Análise dilatométrica em cru para as amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

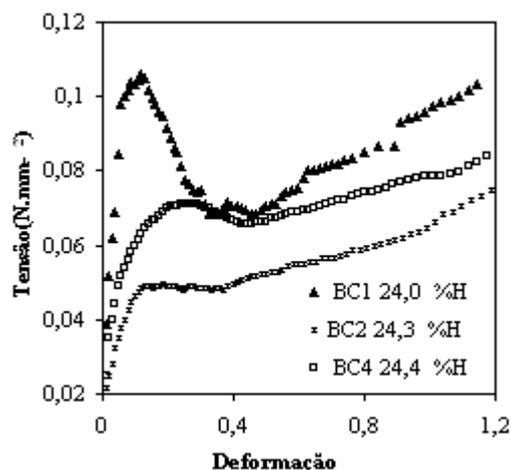


Figura 18 – Curvas tensão-deformação para as amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

Avaliando as características de cada argila após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C, retracção seco-cozido (Fig.19), resistência mecânica (Fig.20) e absorção água (Fig.21), a resistência mecânica é a característica que mais difere entre as amostras.

A retracção linear é um parâmetro importante no fabrico de pavimento/revestimento, numa eventual utilização das argilas para este fim. Nesta medida, temos que, tanto a substituição de *BC1* como *BC2* pela *BC4*, requer especial cuidado, uma vez que a argila *BC4* apresenta uma retracção linear inferior a qualquer uma das temperaturas de cozedura testadas.

A substituição da argila *BC1* pela *BC4* é a mais favorecida em termos de resistência mecânica, pois a argila *BC4* apresenta claramente maior resistência a qualquer uma das temperaturas de cozedura. Já a substituição da argila *BC2* pela *BC4* é prejudicada nesta característica, uma vez que a argila *BC4* apresenta menor resistência mecânica.

Em relação à absorção de água, a substituição poderá ser aceitável, ou não, consoante a temperatura de cozedura, pois a 1100°C, a substituição de *BC1* por *BC4* é perfeitamente ajustável, enquanto que para a substituição de *BC2* por *BC4* existe uma diferença de aproximadamente de 5%. Para a cozedura aos 1200°C, todas as argilas têm uma absorção de água próxima de zero, daí qualquer uma das substituições, a esta temperatura, não implicar qualquer ajuste.

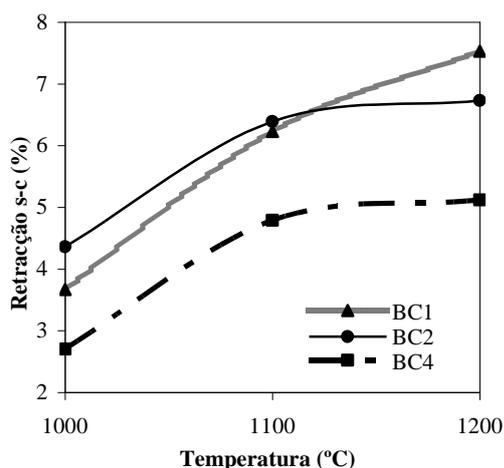


Figura 19 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

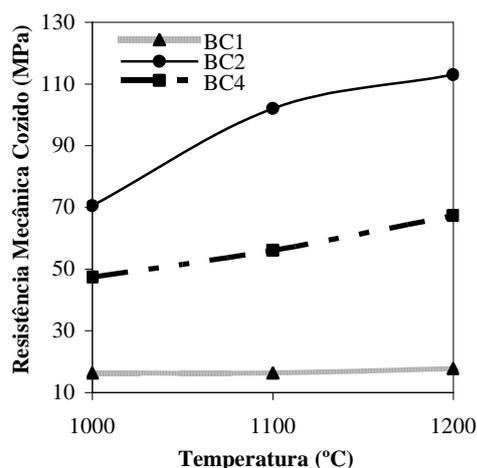


Figura 20 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra *BC1*, *BC2* e *BC4*.

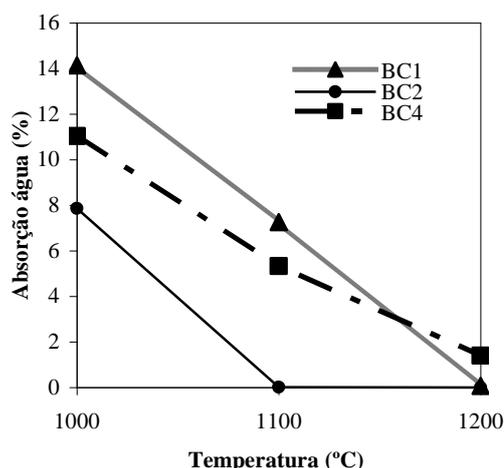


Figura 21 – Representação gráfica da percentagem de absorção de água para amostra *BC1*, *BC2* e *BC4*.

A presença numa pasta da argila *BC4*, por substituição da argila *BC1*, proporciona ainda uma resistência mecânica superior em cru (Tab.12), o que se pode revelar numa percentagem de quebras inferior. Já em relação à substituição de *BC2* pela *BC4* ocorre a situação contrária, pois a resistência mecânica em cru da *BC4* é metade da argila *BC2* (Tab.12).

Em relação à perda ao rubro ambas as substituições se tornam atractivas, uma vez que a argila *BC4*, apresenta um valor inferior em relação às outras duas. Em termos industriais implica a necessidade de uma menor quantidade de argila para obter um

produto final com o mesmo peso, logo uma eventual economia na aquisição de matérias-primas.

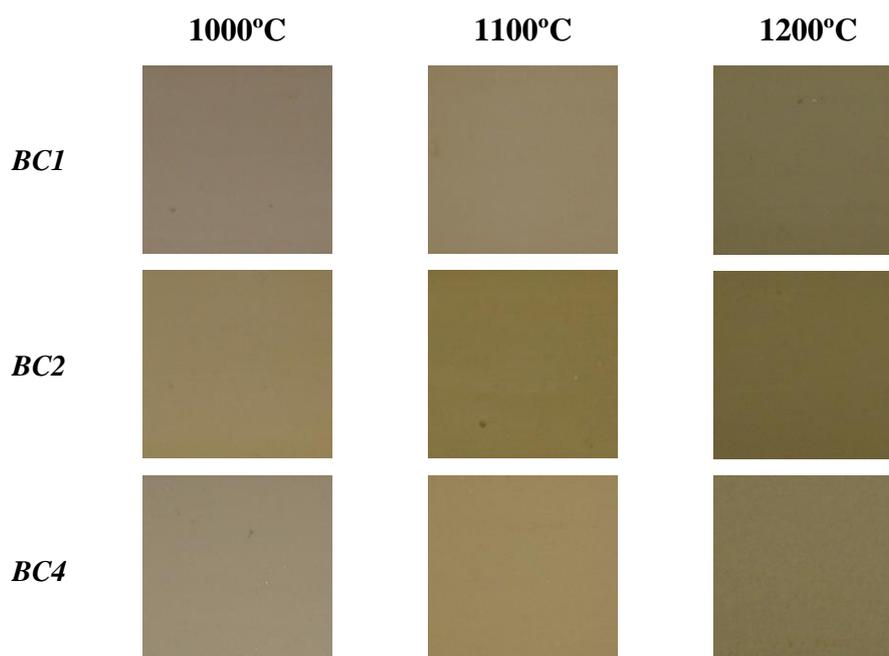
O estudo do coeficiente de dilatação, permite avaliar o acordo pasta-vidrado, deste modo pode referir-se que a diferença de coeficiente de dilatação para qualquer uma das substituições apresenta uma diferença de 5×10^{-07} , o que não se torna muito problemático, quando efectuado o devido ajuste com o coeficiente de dilatação do vidrado.

Tabela 12 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*.

Amostra	<i>BC1</i>	<i>BC2</i>	<i>BC4</i>
<i>Resistência mecânica seco (MPa)</i>	4,8	15,3	6,8
<i>Perda ao rubro (%)</i>	9,9	9,5	5,9
<i>Coefficiente de dilatação (°C⁻¹)</i>	$51,1 \times 10^{-07}$	$61,3 \times 10^{-07}$	$55,9 \times 10^{-07}$

Em termos de cor, qualquer substituição é perfeitamente ajustável, na medida que as argilas apresentam tonalidades bastante semelhantes para as mesmas temperaturas de cozedura (Tab.13).

Tabela 13 – Gradiente de cor das amostras *BC1*, *BC2* e *BC4*, após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.



Resumidamente, tanto a substituição da argila *BC1* pela *BC4*, como a de *BC2* pela *BC4* apresentam uma redução na energia de reação superior a 30%.

Nas possíveis substituições, existem características físicas que se tornam beneficiadas, como a perda ao rubro ou mesmo a resistência mecânica no caso da substituição de *BC1* pela *BC4*, mas outras são prejudicadas. No entanto, deve ter-se em atenção que qualquer uma das substituições deve ser estudada caso a caso, pois o comportamento de uma argila inserida numa pasta, pode ser bastante diferente do comportamento térmico de uma argila isolada.

Em termos de utilização industrial, qualquer uma das argilas poderia ser aplicável em produtos gresificados, uma vez que atingem uma percentagem de absorção de água perto de 0%, a uma temperatura de 1200°C, para além da cor também pode ser considerada típica dos produtos de grés.

3.2 Argilas vermelhas

As argilas vermelhas têm uma composição mineralógica e características físicas diferentes das argilas *ball clay* estudadas anteriormente, daí se efectuarem avaliações distintas. Este tipo de argilas apresenta óxido de ferro na sua constituição típica, que lhes confere a tonalidade avermelhada após cozedura oxidante. As amostras em estudo não são excepção, pois apresentam percentagens de óxido de ferro à volta de 5%.

A composição química pode ser semelhante entre as argilas, mas a exposição a agentes atmosféricos diferentes, presença de diferentes impurezas e a formação em locais diferentes promove um arranjo dos óxidos de forma diferente, o que proporciona distintas composições mineralógicas.

Nas argilas em estudo, pode verificar-se este facto (Tab.14). As diferenças na composição mineralógica proporcionam diferentes comportamentos nas argilas. Neste contexto, os minerais moscovite e ilite encontram-se inseridos no grupo das micas, segundo a classificação sistemática de minerais [4], logo é de esperar que a energia de decomposição destes componentes seja semelhante, mas que proporcionem características físicas diferentes. Já a microclina presente na constituição da argila *AV3*, é um composto

do grupo dos feldspatos, e tendo em conta a acção fundente que caracteriza este composto, é de esperar que as características físicas sejam afectadas nesse sentido.

Tabela 14 – Composição química e mineralógica das argilas AV1, AV2 e AV3, em % ponderal.

Amostra		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
AV1	Química	61,74	23,91	4,90	0,017	0,25	1,05	0,22	1,71	0,81	0,67
	Mineralógica	Sílica ≈ 27,22		Caulinite ≈ 9,43		Illite ≈ 56,17		Outros ≈ 7,18			
AV2	Química	62,78	23,74	4,64	0,173	0,25	1,27	0,32	2,54	0,8	1,17
	Mineralógica	Sílica ≈ 29,16		Moscovite ≈ 62,4		Hematite ≈ 4,66		Outros ≈ 3,77			
AV3	Química	53,69	27,81	5,18	0,002	0,14	0,66	0,16	1,09	0,98	1,38
	Mineralógica	Sílica ≈ 17,39		Caulinite ≈ 54,91		Moscovite ≈ 2,62		Microcline ≈ 10,3		Outros ≈ 7,85	

Comparando a análise de raio X, Fig.22 com a análise mineralógica, Tab.14, verifica-se que tanto para a argila AV1 como AV3, a estimativa da percentagem ponderal dos minerais é concordante com os dados fornecidos no difractograma. Para a argila AV2 a percentagem da moscovite não é proporcional à intensidade dos picos referentes a este mineral. Pelo que se pode concluir que o método para estimar a percentagem ponderal de minerais presente na argila, neste caso em particular, aparenta ser correcto.

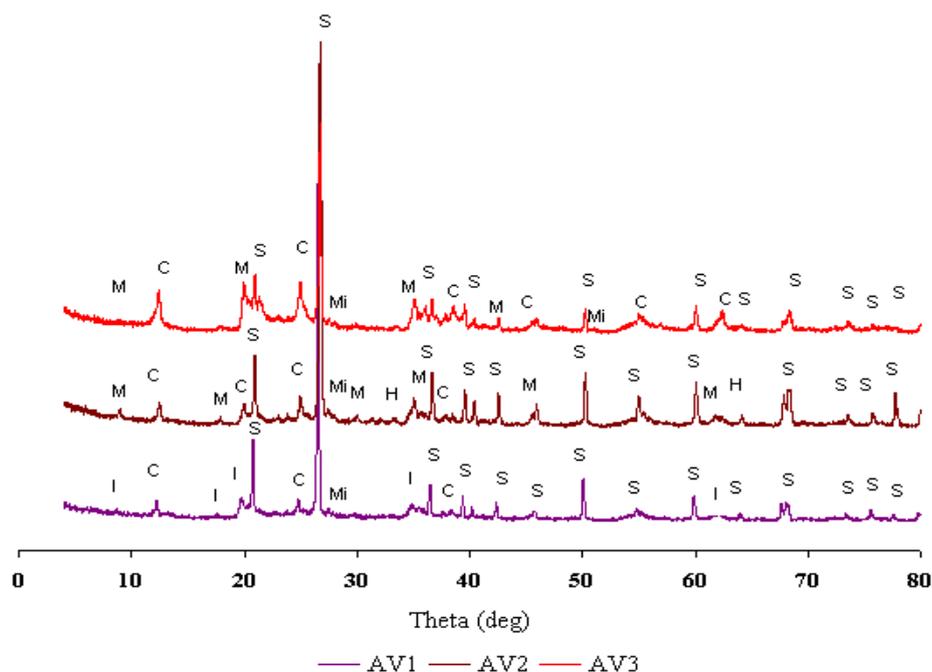


Figura 22 – Difractograma de raio X das amostras AV1, AV2 e AV3 (.M – Moscovite; C – Caulinite; S – Sílica; Mi – Microclina; I – Illite; H – Hematite)

Comparando as análises térmicas das amostras argilosas, AV1, AV2 e AV3, (Fig.23 e 24), existe um reflexo da composição mineralógica, uma vez que a amostra AV3 tem o pico referente à saída de água de estrutura e o referente à formação da mulite bastante acentuados, o que reflecte a percentagem de caulinite presente na sua constituição.

Porém distingue-se o pico endotérmico referente à saída de água adsorvida, da argila AV1, que pode indicar a presença de montmorilonite na constituição da argila, pois a montmorilonite é caracterizada pela forte saída de água, aos 200-250°C aproximadamente, uma vez que este mineral tem grande capacidade de retenção de água na sua estrutura, No entanto, a montmorilonite não foi detectada na análise de DRX da argila AV1.

A argila AV3 tem perda de peso prolongada até por volta dos 400 °C (Anexo II), apesar do pico endotérmico na ATD ser por volta dos 200°C, o que pode revelar presença de matéria orgânica. A matéria orgânica por vezes torna-se difícil de detectar na ATD, uma vez que inflexão exotérmica entre os 200-400°C pode confundir-se como desvio de linha de base.

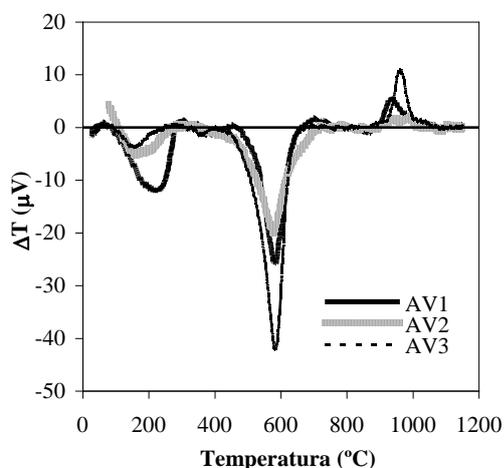


Figura 23 – Análise térmica diferencial das amostras AV1, AV2 e AV3.

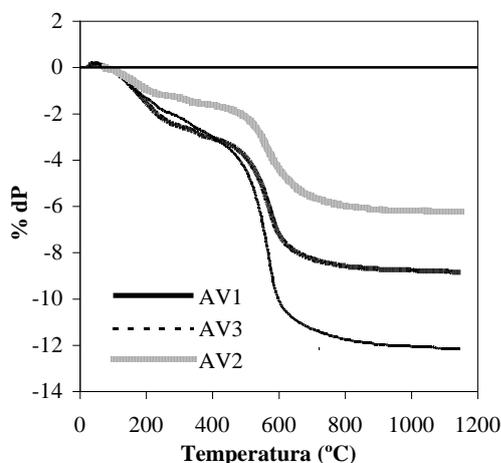


Figura 24 – Análise termogravimétrica das amostras AV1, AV2 e AV3.

A energia do pico referente à saída da água adsorvida da argila AV1 é bastante acentuada, para além da temperatura do pico ser mais elevada, o que pode mais uma vez propor a existência de montmorilonite na sua constituição (Tab.15). Este mineral proporciona grande retenção de água por parte da argila, e a sua saída é efectuada por fases e logo requer mais energia para ser libertada.

A substituição da argila AVI pela AV2, apenas proporciona uma redução de energia de 8,5%, uma vez que a energia necessária para a decomposição das argilas é semelhante. No entanto, a proposta de substituição da argila AV3 pela AV2, causa uma redução da energia de 30,5%.

Tabela 15 – Características dos picos de reacção das amostras AVI, AV2 e AV3.

Amostra		Pico da saída de água adsorvida	Pico da saída de água de estrutura	Pico da formação da mulite	Total
	Temperatura	221°C	587°C	944°C	
AVI	Energia (kcal/kg)	-25,0	-34,4	6,7	-52,7
	Perda de peso (%)	2,4	5,5	0,0	8,9
	Temperatura	165°C	583°C	994°C	
AV2	Energia (kcal/kg)	-9,1	-41,4	2,2	-48,2
	Perda de peso (%)	1,2	6	0,0	6,2
	Temperatura	161°C	589°C	969°C	
AV3	Energia (kcal/kg)	-6,5	-76,6	13,7	-69,4
	Perda de peso (%)	1,9	10	0,0	13,6

Avaliando o desempenho dilatométrico, Fig.25, pode verificar-se que as argilas AVI e AV2, têm comportamento muito semelhante evidenciando ambas o patamar típico da ilite, entre os 600 e 800°C. Já a argila AV3 apresenta um comportamento dilatométrico semelhante ao de uma argila caulinítica. A substituição da argila AVI pela AV2 não implica alterações a nível de taxa de aquecimento/arrefecimento na formulação de curvas de cozedura, o mesmo não pode ser referido em relação à substituição de AV3 por AV2.

Quanto à plasticidade, Fig.26, esta não é de todo semelhante, podendo-se referir que a argila mais plástica é a argila AV2 e a menos plástica a AVI. Pode-se dizer que a argila AV2 é a mais plástica porque com 22 % de humidade tem o mesmo comportamento que a argila AV3 com 26% de humidade, pelo qual se pode deduzir que a argila AV2 com 26% de humidade teria uma tensão de cedência mais baixa e prolongamento da deformação mais longo, logo mais plástica. Neste contexto, as substituições propostas necessitam de um ajuste, para proporcionarem plasticidade semelhante, como por exemplo ajustar a quantidade de água adicionada no caso da substituição de AV3 por AV2.

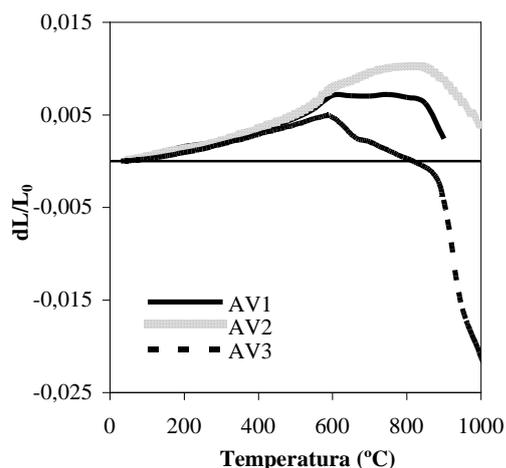


Figura 25 – Curva dilatométrica das amostras AV1, AV2 e AV3.

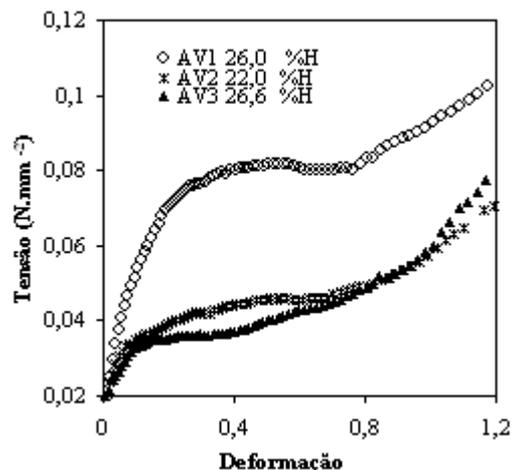


Figura 26 – Curvas tensão-deformação para as amostras AV1, AV2 e AV3.

Tendo em conta as características físicas das argilas após cozedura, (Fig.27 a 29) podem-se visualizar bastantes semelhanças entre as argilas AV1 e AV2, o que é bastante benéfico em termos de substituição das argilas numa pasta. No entanto, a substituição da argila AV3 pela AV2, requer ajustes a nível de dimensionamento dos produtos uma vez que a retracção seco-cozido da argila AV3 é superior a qualquer uma das temperaturas de cozedura. A nível da resistência mecânica a substituição é também prejudicada, para temperaturas de cozedura superiores a 1000°C, pois a argila AV3 apresenta resistência mecânica superior. Em relação à absorção de água, as argilas AV3 e AV2, apresentam a maior diferença a 1100°C, pelo que não é de todo preocupante, uma vez que normalmente os produtos, que têm na sua constituição argila vermelha, a cozedura ocorre a uma temperatura inferior a 1100°C.

Tal como era esperado, a argila AV3 é menos refractária que as argilas AV1 e AV2, devido à acção fundente da microclina, que faz parte na constituição mineralógica desta argila. Este facto é visível na elevada retracção seco-cozido, e na diminuição de absorção de água logo aos 1100°C, para além de proporcionar uma resistência mecânica superior.

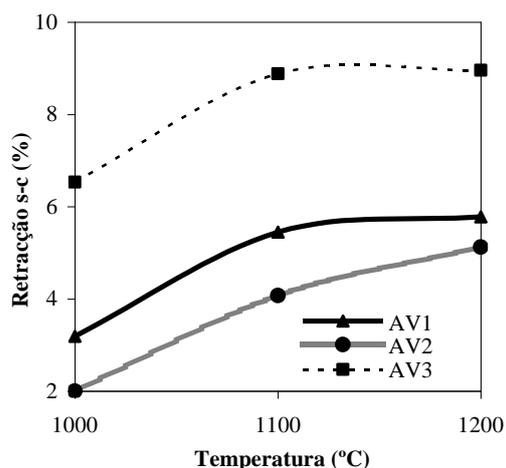


Figura 27 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras AV1, AV2 e AV3.

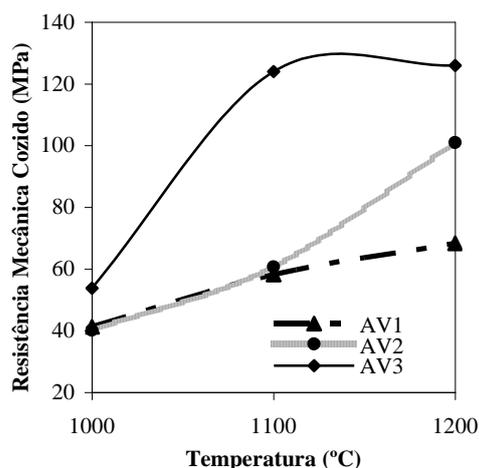


Figura 28 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra AV1, AV2 e AV3.

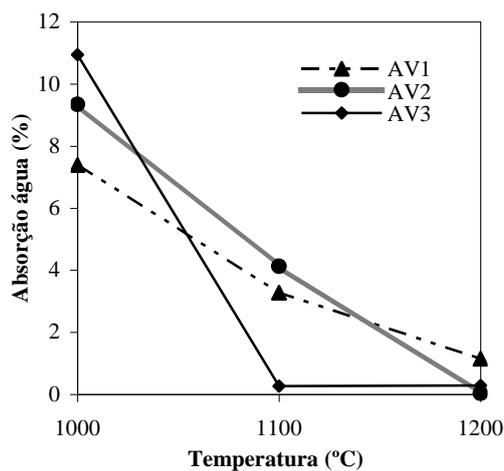


Figura 29 – Representação gráfica da percentagem de absorção de água para amostra AV1, AV2 e AV3.

A substituição de AV1 por AV2, é também favorável em relação à resistência mecânica em seco, uma vez que AV2 possui uma resistência superior (Tab.16). Para uma possível aplicação em cerâmica estrutural, este ponto é importante, uma vez que possibilita menor percentagem de quebras.

Em relação à perda ao rubro, a substituição é favorável para duas situações propostas, pois a argila AV2 tem uma perda ao rubro inferior às argilas AV1 e AV3.

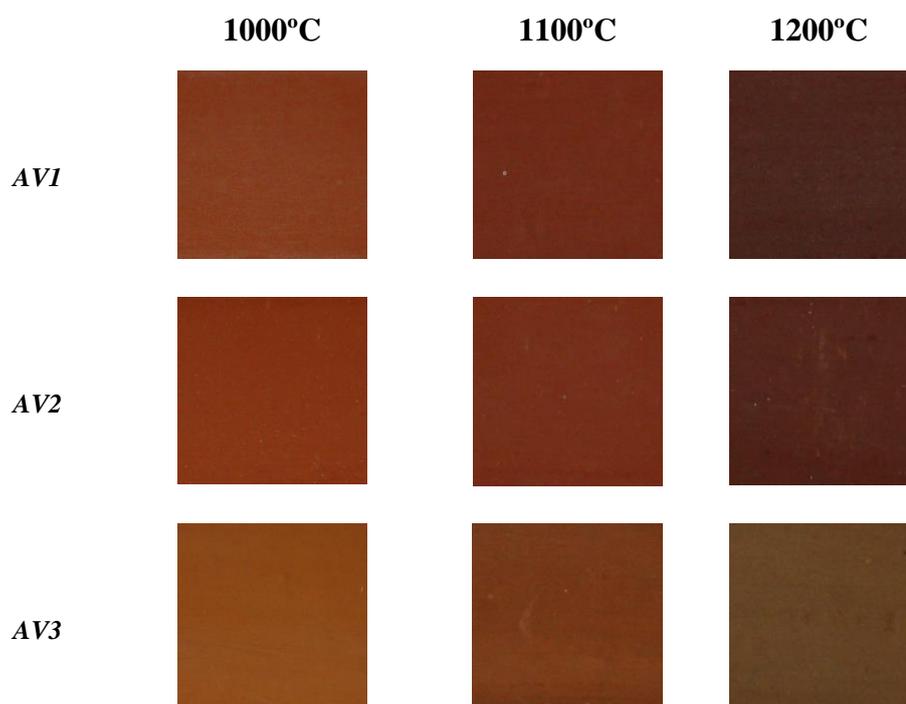
O coeficiente de dilatação difere da argila AV1 para a AV2, no entanto para utilizações em produtos de barro vermelho não vidrados, esta característica não é de todo importante. Mas para utilização destas argilas em pavimento/revestimento, já é um aspecto a ter em conta, e como tal ajustar o coeficiente de dilatação da pasta ao coeficiente de dilatação do vidrado.

Tabela 16 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras AV1, AV2 e AV3.

Amostra	AV1	AV2	AV3
<i>Resistência mecânica seco (MPa)</i>	13,4	15,6	7,6
<i>Perda ao rubro (%)</i>	6,1	4,9	10,3
<i>Coefficiente de dilatação (°C⁻¹)</i>	62,1x10 ⁻⁰⁷	76,6x10 ⁻⁰⁷	74,3x10 ⁻⁰⁷

Apesar da cor das argilas não ser muito diferente (Tab.17), esta também não é uma característica que assuma grande importância na produção de produtos de barro vermelho, tanto para pavimento/revestimento como na área estrutural, porque para qualquer uma das substituições propostas, a cor é uma característica completamente compatível.

Tabela 17 – Gradiente de cor das amostras AV1, AV2 e AV3, após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.



Em suma, a substituição da argila AV1 pela AV2, proporciona uma redução de energia bastante inferior à substituição de AV3 por AV2.

Verifica-se que a composição mineralógica, assume um papel bastante importante na energia de decomposição de cada argila. Podendo reter que argilas com maior percentagem de minerais derivados do grupo das micas, tais como moscovite e ilite, apresentam energia de decomposição inferior, apesar do desempenho a nível da caracterização física se manter compatível com argilas de decomposição energética superior.

3.3 Caulinos

Os caulinos podem ser classificados como sedimentares ou residuais, segundo o local de formação. Neste contexto, a composição mineralógica varia também consoante o local de formação de cada caulino.

Os caulinos sedimentares, são transportados através de água, vento e gelo desde a rocha-mãe, o granito, até ao local de depósito, o que propicia uma diminuição da granulometria das partículas argilosas e eventual mistura com matéria orgânica e metais durante o processo de transporte.

Os caulinos residuais são explorados no local de formação da rocha-mãe, tendo pouco contacto com agentes atmosféricos, originando assim um caulino mais puro e com granulometria superior.

Deste modo, um caulino típico têm maioritariamente na sua constituição caulinite, mas pode ter associado outros minerais. É esta a situação dos dois caulinos sedimentares C1 e C2 (Tab.18), que apresentam na sua constituição mineralógica sílica livre e microcline. É de realçar que os dois caulinos são muito semelhantes, quer a nível de composição química como mineralógica, o que é de esperar, uma vez que os depósitos de ambos os caulinos encontram-se em áreas semelhantes, logo com grande probabilidade de terem a mesma origem.

Tabela 18 – Composição química e mineralógica das argilas *C1* e *C2*, em %ponderal.

Amostra		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
<i>C1</i>	Química	51,17	35,0	0,73	<0,01	0,09	0,33	0,42	2,59	0,15	0,2
	Mineralógica	Sílica ≈ 18,92		Caulinite ≈ 65,76			Microclina ≈ 13,43		Outros ≈ 1,89		
<i>C2</i>	Química	50,48	33,81	1,92	<0,01	0,09	0,34	0,40	2,24	0,15	0,2
	Mineralógica	Sílica ≈ 20,01		Caulinite ≈ 70,79			Microclina ≈ 6,18		Outros ≈ 3,02		

Os dados apresentados no difractograma, Fig.30 mostram-se concordantes com os valores estimados para a análise mineralógica, Tab.18.

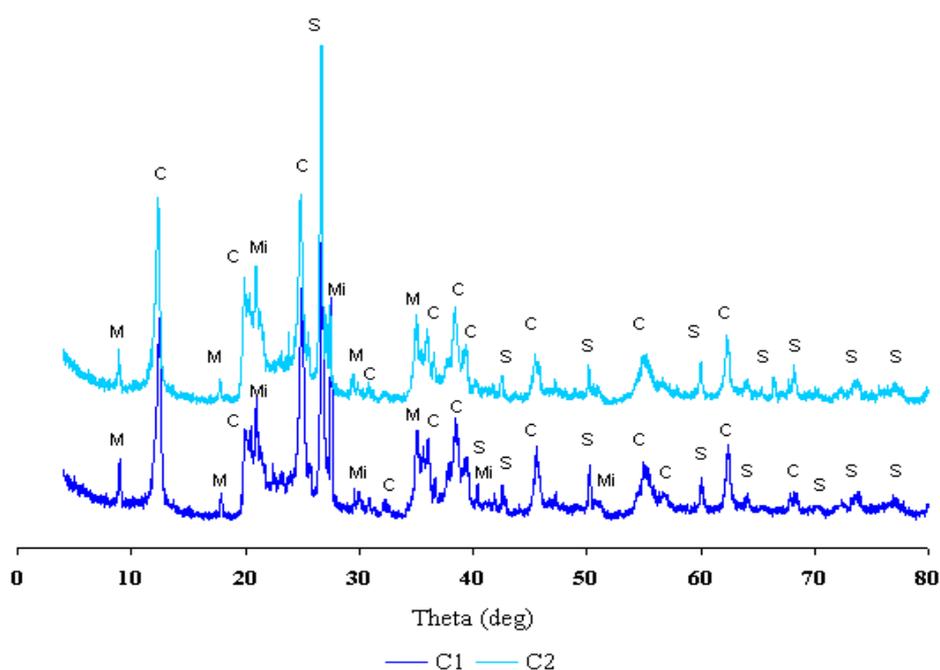


Figura 30 – Difractograma de raio X das amostras *C1* e *C2* (**M** – Moscovite; **C** – Caulinite; **Mi** – Microclina; **S** – Sílica).

As análises térmicas dos caulinos *C1* e *C2* (Fig.31 e 32) são praticamente coincidentes, diferindo ligeiramente na perda de água adsorvida, o que era esperado devido às semelhanças na sua constituição mineralógica.

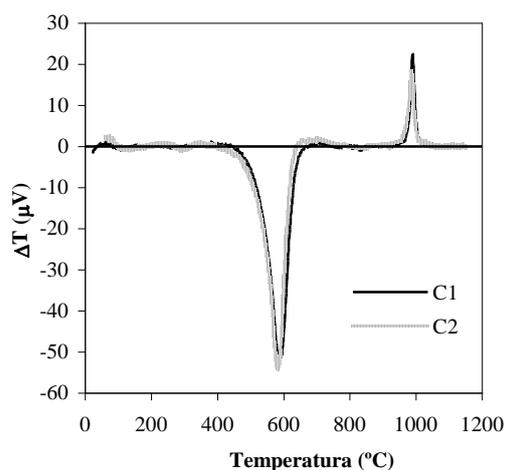


Figura 31 – Análise térmica diferencial das amostras *C1* e *C2*.

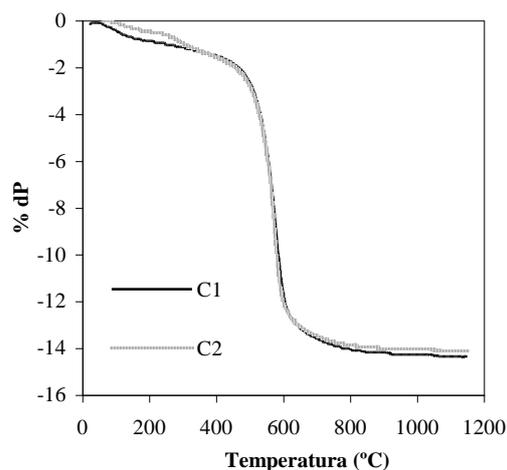


Figura 32 – Análise termogravimétrica das amostras *C1* e *C2*.

A energia de reacção das duas amostras de caulino é muito semelhantes (Tab.19), daí não existir nenhuma sugestão de substituição.

Tabela 19 - Características dos picos de reacção das amostras *C1* e *C2*.

Amostra		Pico da saída de adsorvida	Pico da saída de água de estrutura	Pico da formação da mulite	Total
	Temperatura		595,33°C	990,67°C	
<i>C1</i>	Energia (kcal/kg)	-	-105,2	13,3	-91,9
	Perda de peso (%)		12,8	0,0	14,3
	Temperatura		585,33°C	988,67°C	
<i>C2</i>	Energia (kcal/kg)	-	-98,8	13,9	-84,9
	Perda de peso (%)		12,6	0,0	14,1

O comportamento dilatométrico é de igual modo semelhante, Fig.33. Em relação à plasticidade, Fig.34, verifica-se que o caulino *C1* é ligeiramente menos plástico que o caulino *C2*.

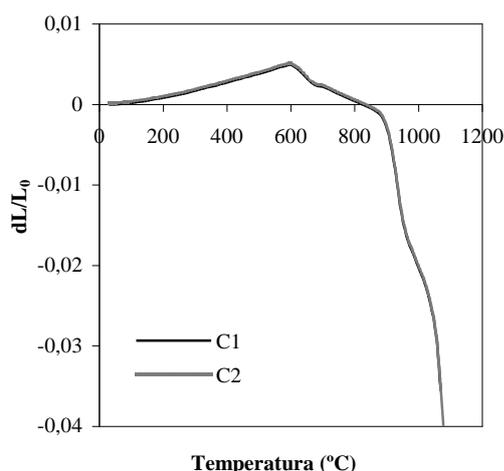


Figura 33 – Análise dilatométrica em cru para as amostras *C1* e *C2*.

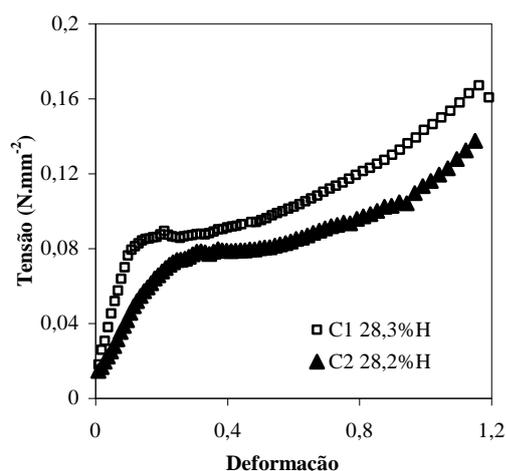


Figura 34 – Curvas tensão-deformação para as amostras *C1* e *C2*.

Apesar da composição mineralógica e energia de reacção serem bastante semelhantes, existem pequenas diferenças nas características físicas, dos dois caulinos após cozedura, como é demonstrado nas Fig.35 a Fig.37 e Tab.20. As diferenças são mais acentuadas para a cozedura a 1100°C, pelo que se a substituição de argilas decorrer em produtos com cozedura a esta temperatura, existe a necessidade de alguns ajustes. É importante referir que as características físicas das argilas isoladas são diferentes das características físicas quando adicionadas numa pasta, daí qualquer substituição de argilas ou formulação de pastas requerem um estudo pormenorizado.

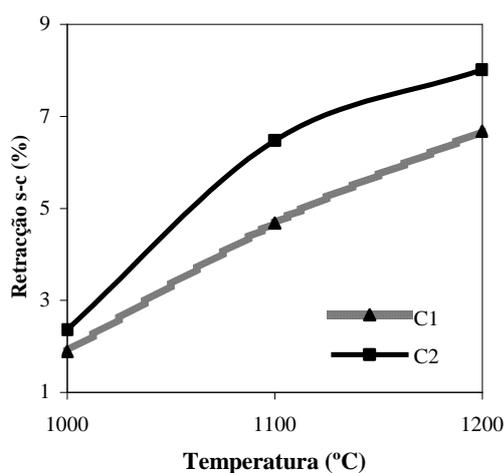


Figura 35 – Representação gráfica da retracção seco-cozido para as amostras *C1* e *C2*.

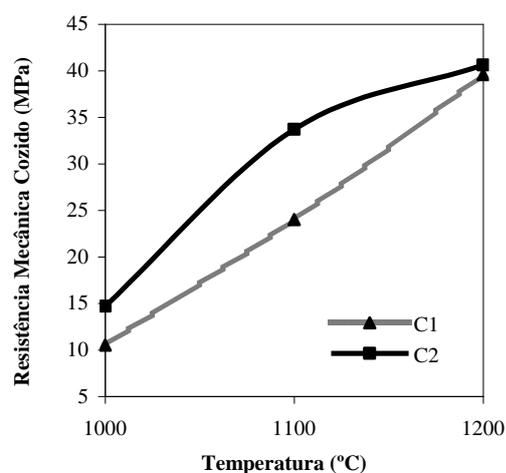


Figura 36 – Representação gráfica da resistência mecânica em cozido para amostra *C1* e *C2*.

C1 e C2.

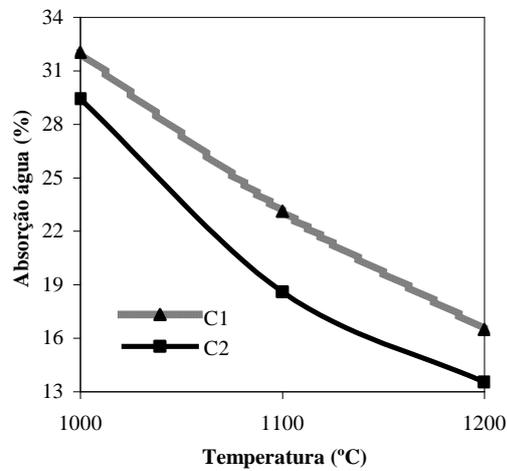


Figura 37 - Representação gráfica da percentagem de absorção de água para amostra *C1* e *C2*.

Tabela 20 – Resistência mecânica em seco, perda ao rubro e coeficiente de dilatação para as amostras *C1* e *C2*.

Amostra	<i>C1</i>	<i>C2</i>
Resistência mecânica seco (MPa)	1,7	2,5
Perda ao rubro (%)	10,9	11,9
Coeficiente de dilatação (°C ⁻¹)	4,52x10 ⁻⁰⁷	4,00x10 ⁻⁰⁷

A nível de cor os dois caulinos são também semelhantes apesar de *C2* apresentar uma cor mais rosada, para temperaturas de cozedura mais baixas, o que é facilmente explicado pela diferença de quantidade de ferro na composição química (Tab.21).

Tabela 21 - Gradiente de cor das amostras *C1* e *C2*, após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.

	1000°C	1100°C	1200°C
<i>C1</i>			
<i>C2</i>			

Uma vez que, os dois caulinos são muito semelhantes entre si, em termos energéticos, não foi proposta nenhuma substituição, que favorecesse uma redução da energia de reacção.

3.4 Efeito da energia de decomposição de uma argila numa pasta cerâmica

Como uma pasta não é constituída por uma só argila, fica a dúvida se a energia de decomposição de uma argila é correspondente à percentagem da mesma inserida na pasta, ou seja, fica por demonstrar que a energia de decomposição de uma pasta cerâmica é a média ponderada das energias de decomposição dos seus constituintes.

Desta forma, foi efectuada uma mistura de duas argilas, *BC4* e *CI*, com energias de decomposição diferentes, em quantidades iguais, ou seja 50% de cada uma.

Tabela 22 - Características dos picos de reacção das amostras *BC4*, *CI* e 50%*BC4*+50%*CI*.

	Amostra	Pico da saída de água adsorvida	Pico da saída dos grupos hidroxilos	Pico da formação da mulite	Total
	<i>Temperatura</i>	153 °C	571°C	961°C	
<i>BC4</i>	Energia de (kcal/kg)	-3,84	-57,6	0,3	-61,1
	Perda de peso (%)	1,2	6,0	0,0	8
	<i>Temperatura</i>		596°C	991°C	
<i>CI</i>	Energia (kcal/kg)	-	-105,2	13,3	-91,9
	Perda de peso (%)		12,8	0,0	14,3
	<i>Temperatura</i>		576,67°C	990°C	
50%<i>BC4</i>+ 50%<i>CI</i>	Energia (kcal/kg)	-	-80,5	11,1	-69,4
	<i>Perda de peso (%)</i>		8,8	0,0	10,9

Tendo por base a energia de decomposição da argila *BC4* e *CI* e efectuando uma média ponderada, a energia da mistura de 50%*BC4*+50%*CI* é estimada em 76,5 kcal.kg⁻¹.

Para confirmar se na realidade a mistura 50%*BC4*+50%*CI* origina um valor de energia de decomposição semelhante, efectuaram-se análises térmicas, ATD e ATG (Fig.38 e 39). Verificou-se, que o valor de energia de decomposição é de 69,4 kcal.kg⁻¹ (Tab.22), muito próximo do valor estimado.

No entanto, numa análise mais cuidada, ou seja, reacção a reacção, verifica-se que a energia correspondente à saída da água de estrutura da mistura é praticamente coincidente com a média das energias das argilas isoladas, enquanto que a energia de formação de mulite se afasta significativamente da média referida. Como o peso global da energia de saída da água de estrutura é muito mais elevado que a energia de formação de mulite,

resulta que, globalmente, se pode concluir que a energia de decomposição de uma pasta é a média ponderal da energia de decomposição dos seus constituintes.

Este comportamento diferenciado entre estas duas reacções, justifica-se porque a saída de água de estrutura verifica-se quando as argilas ainda não reagiram entre si, logo a energia global corresponde ao somatório das energias das diferentes argilas presentes. A formação de mulite, pelo contrário, é uma reacção que ocorre após a decomposição dos minerais argilosos e corresponde à reacção entre os diferentes óxidos presentes. Variações composicionais, podem alterar o tipo e a quantidade de fases formadas, com consequente alteração da energia de reacção.

Este facto pode ser explicado porque, a formação da mulite a partir de um caulino é diferente da formação mulite a partir de uma pasta, em que as diferenças se inserem na temperatura de reacção e na presença de minerais diferentes. Na formação da mulite a partir de um caulino, a saída de água de estrutura, que origina a metacaulinite, surge aos 550-650°C, procedendo-se diversos rearranjos na estrutura até a formação da mulite aos 1100-1200°C. Na formação de mulite a partir de uma pasta, por exemplo de porcelana, a saída de águas de estrutura ocorre igualmente aos 550-650°C, mas posteriormente não existe rearranjo da estrutura, mas sim uma mistura com feldspato (700-1000°C) e formação de metacaulinite por volta dos 930-950°C e a partir dos 950°C já existe formação de mulite.

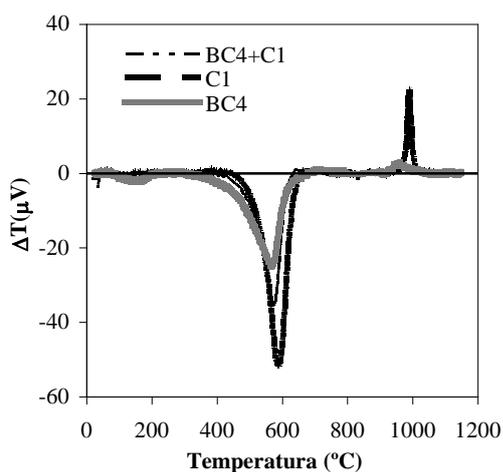


Figura 38 – Análise térmica diferencial das amostras *BC4*, *C1* e 50%*BC4*+50%*C1*.

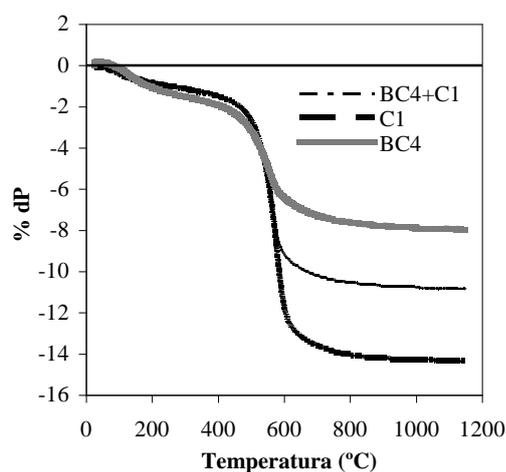


Figura 39 – Análise termogravimétrica das amostras *BC4*, *C1* e 50%*BC4*+50%*C1*.

3.5 Capacidade calorífica das argilas

Apesar de o método de cálculo de determinação do c_p não ter sido validado, tal como se referiu anteriormente, este foi usado para a determinação do c_p das argilas em estudo, a fim de verificar se os valores obtidos se aproximam dos valores apresentados na literatura e para possibilitar uma análise comparativa entre as diferentes argilas em estudo.

Deste modo, obtiveram-se os valores de capacidade calorífica, para cada argila num intervalo de temperaturas entre 20 e 1200°C (Fig.37) e a respectiva correlação para determinação do c_p a uma dada temperatura (Tab.23).

As correlações foram obtidas, tendo por base os valores experimentais de c_p apresentados na Fig.37 e expressas segundo a forma usual [19]:

$$c_p = C_1 + C_2 \times T + \frac{C_3}{T^2} \quad \text{Equação 8}$$

em que C_1 , C_2 e C_3 são constantes determinadas numericamente através da função *Solver* do *Excel*.

Em termos de valores de capacidade calorífica, as argilas agrupam-se segundo a sua tipologia, sendo os caulinos os que possuem valores de c_p mais elevados e as argilas vermelhas os valores mais baixos.

Esta separação pode ser justificada pela composição mineralógica de cada argila, uma vez que os caulinos são maioritariamente caulíníticos, as argilas vermelhas possuem outros minerais, tais como: ilite, hematite e moscovite, enquanto que as restantes amostras argilosas são argilas tipo *ball-clay*, sendo umas maioritariamente caulíníticas e outras moscovíticas.

A explicação para o facto de as argilas maioritariamente caulíníticas terem maior capacidade calorífica, deve-se à estrutura mais organizada deste mineral, que faz com que seja necessário maior quantidade de energia para elevar a sua temperatura.

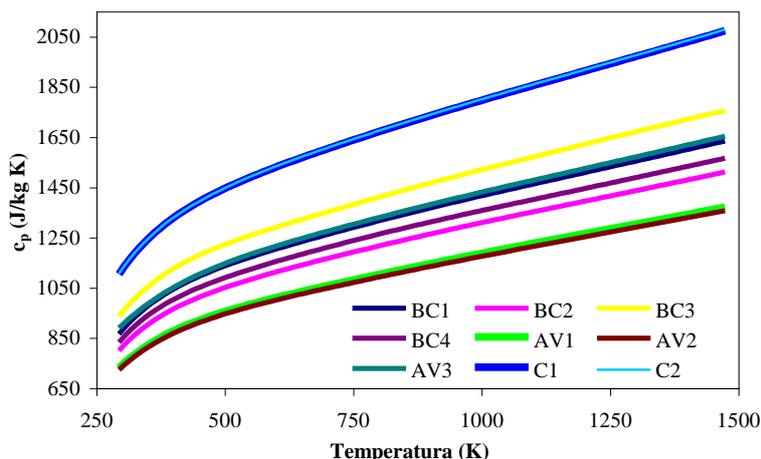


Figura 40 – Capacidade calorífica das amostras de argilas de BC1 a C2.

Tabela 23 – Equações para obtenção da capacidade calorífica, para as amostras de argilas de BC1 a C2.

Amostra	c_p (J/kg.K)	c_p (298 K) (J/kg)
BC1	$1016,27+0,44T-2,15 \times 10^{07}/T^2$	905,3
BC2	$934,71+0,40T-2,07 \times 10^{07}/T^2$	820,8
BC3	$1060,69+0,48T-2,07 \times 10^{07}/T^2$	970,6
BC4	$971,19+0,41T-2,13 \times 10^{07}/T^2$	746,3
AV1	$848,47+0,36T-1,86 \times 10^{07}/T^2$	853,5
AV2	$839,79+0,36T-1,83 \times 10^{07}/T^2$	741,0
AV3	$1014,02+0,44T-2,18 \times 10^{07}/T^2$	899,7
C1	$1286,99+0,54T-2,82 \times 10^{07}/T^2$	1130,4
C2	$1287,23+0,54T-2,8 \times 10^{07}/T^2$	1132,8

Confrontando os c_p típicos de alguns minerais (Tab.5) com os c_p determinados para cada argila em estudo, verifica-se que os valores de capacidade calorífica encontram-se próximos e a relação entre a capacidade calorífica e a estrutura do mineral é concordante, ou seja, na Tab.5 os minerais do grupo da caulinite têm maior c_p relativamente ao c_p dos minerais do grupo das micas (moscovite). A mesma ocorrência verifica-se nas argilas estudadas, as maioritariamente caulínicas (C1 e C2) têm maior c_p que as moscovíticas.

3.6 Consumo energético na decomposição das argilas

Para verificar se realmente a energia de reacção das argilas pode interagir com a quantidade de combustível, neste caso gás natural, necessário para a cozedura, é efectuado uma análise do consumo, tendo por base o preço do gás natural (valor referente ao mês de Abril de 2009) [20], o seu poder calorífico inferior (PCI) e a energia de decomposição das argilas.

A escolha do gás natural como exemplo de cálculo, é justificada pela grande percentagem de indústrias cerâmicas que o utilizam como combustível para a cozedura, uma vez que os estudos realizados comprovam que favorece uma combustão mais estável, com menor quantidade de impurezas entre outras vantagens, em relação a outros combustíveis fósseis.

O preço do gás natural comercializado em Portugal obteve-se através da Direcção Geral de Energia e Geologia e tem um valor de 9,21 €/GJ [20]. Como o valor fornecido é em euros por unidade de energia, temos de ter em conta o PCI médio do combustível (9143 kcal/m³ [20]), logo o custo específico do gás natural é de 0,35 €/m³.

Nesta fase do trabalho, pretende-se verificar se um decréscimo na energia de decomposição das argilas proporciona uma diminuição significativa do consumo de combustível. Como a unidade de energia habitualmente utilizada em cálculos de combustão é a kcal, tem que se proceder à respectiva conversão, ou seja, aos 9,21 €/GJ referidos, correspondem $3,82 \times 10^{-5}$ €/kcal (1kcal = 4.1868J).

A energia necessária para a sinterização, para além do aquecimento do próprio forno, respectiva mobília e perdas, é obtida tendo em conta dois parâmetros cruciais, a capacidade calorífica (c_p) e a entalpia de reacção (λ). Deste modo, a análise do consumo específico (β) inerente às argilas, tem por base a seguinte equação:

$$\beta = \frac{Q}{m} = \int_{T_{Amb.}}^{T_{Coz.}} C_p dT + \sum_i \lambda_i \quad \text{Equação 9}$$

O consumo específico para cada argila (Tab.24), foi determinado pela integração da equação anterior, considerando os valores de c_p determinados e presentes na Tab. 23. A

temperatura ambiente ($T_{Amb.}$) considerada foi de 20°C e a temperatura de cozedura ($T_{Coz.}$), assumiu-se como sendo de 1200°C, para as argilas tipo *ball clay* e caulinos e de 1000°C para as argilas vermelhas.

O custo energético para a cozedura (Tab.24) é apenas referente ao calor que cada argila necessita para a cozedura até à temperatura pretendida, excluindo-se aqui toda a energia associada para aquecer/manter à temperatura desejada o forno, seus os acessórios e perdas de calor pelas paredes.

Tabela 24 – Factores necessários para a obtenção do calor total necessário para a cozedura, para as diferentes argilas, considerando que a temperatura de cozedura é de 1200°C para as argilas BC e C e de 1000°C para as argilas AV.

<i>Amostra</i>	Energia de reacção, λ (kcal/kg)	Consumo Específico, β (kcal/kg)	Calor total necessário à cozedura, Q (kcal/kg)
<i>BC1</i>	89,02	381,88	470,90
<i>BC2</i>	91,65	349,46	441,11
<i>BC3</i>	79,90	404,88	484,78
<i>BC4</i>	61,10	361,84	422,94
<i>AV1</i>	52,70	252,91	305,61
<i>AV2</i>	48,20	251,06	299,26
<i>AV3</i>	69,40	304,31	373,71
<i>CI</i>	91,90	478,69	570,59
<i>C2</i>	84,90	478,89	563,79

Apesar de os valores de capacidade calorífica obtidos, serem próximos dos valores típicos das argilas, este factor não vai ser contabilizado no cálculo do balanço económico das substituições entre argilas, pois o método da sua determinação não foi validado. Contudo, as possíveis diferenças de capacidade calorífica dentro de cada família de argilas, pode também implicar custos energéticos significativamente diferentes, devendo ser este assunto objecto de trabalho futuro

A economia representada, (Tab.25) é apenas referente à poupança de combustível proporcionada quando se substitui uma argila com energia de decomposição superior por uma argila com energia de decomposição inferior, ou seja, é apenas referente ao factor que se propõe que seja considerado como critério de selecção, a energia de decomposição das argilas.

Tabela 25 – Avaliação de custos energia consumida na reacção para as substituições de argilas.

<i>Substituição</i>	Varição Energia de reacção (kcal/kg)	Varição do custo energético (€/ton)	Economia Total (€/dia)	Economia Total (€/ano)
<i>BC1 → BC4</i>	27,92	1,1	77	28105
<i>BC2 → BC4</i>	30,55	1,2	84	30660
<i>AV1 → AV3</i>	4,50	0,2	50	18250
<i>AV3 → AV2</i>	21,2	0,8	200	73000

No entanto, deve-se ter em conta outros factores aquando da selecção de uma argila, para que a economia gerada por um factor não propicie o prejuízo gerado por outro factor, como por exemplo, na substituição da argila deve ter-se em conta o custo da matéria-prima, pois se a argila com menor energia de decomposição for mais cara, a substituição pode não trazer qualquer benefício.

É de realçar que todas as substituições de argilas garantem uma redução ao nível do consumo do combustível, tendo em conta que a redução é mais significativa para as argilas *ball clay*, logo este estudo torna-se mais rentável para produtos que usem este tipo de argilas, como por exemplo, os produtos gresificados. No entanto, devido às grandes produções das empresas de barro vermelho, a pequena variação do custo por tonelada, pode resultar em grandes poupanças anuais.

Para uma melhor noção dos valores envolvidos, proceder-se-á à análise de dois casos típicos: uma empresa de pavimento/revestimento que utilize as argilas *ball clay* e outra empresa de cerâmicos estruturais que utiliza as argilas vermelhas.

No caso da empresa de pavimento/revestimento, um forno consome cerca de 42 kcal/kg de produto cozido (Tab.4), o que corresponde a aproximadamente 380 kcal/kg de pasta crua (considerando 10% de perda ao rubro). Então, se a pasta for constituída por 50% de argilosos, pode reduzir-se o consumo em cerca de 30 kcal/kg de argiloso (Tab.25), o que corresponde a uma diminuição global de custos de combustível de cerca de 4%.

Em termos absolutos, considerando uma produção diária 10 000 m², que 1 m² de pavimento em cru pesa em média 14kg e que a fracção argilosa da pasta é de 50%, resulta um consumo de 70 000 kg de produto argiloso por dia. Com base neste consumo e nos valores da Tab.25, facilmente se verifica que a substituição da argila *BC2* pela *BC4*, poderá proporcionar uma economia de 84€/dia, a que corresponde uma economia anual de cerca de 30 000€.

Para o caso de uma cerâmica estrutural, o consumo diário de uma empresa de fabrico de tijolo de dimensão média, é de cerca de 500 toneladas, sendo que este consumo é composto normalmente por dois tipos de argila vermelha, uma com um comportamento mais gordo, ou mais plástico e uma mais magra. Neste caso vamos considerar apenas substituir uma das argilas e supor que esta é incluída numa quantidade referente a 50% da produção diária.

Como o consumo dos fornos de barro vermelho é superior aos dos fornos de pavimento/revestimento, o peso relativo da energia de decomposição das argilas é menor, no entanto, as quantidades de argila envolvidas são muito maiores e a economia anual de uma possível substituição, não é de todo desprezável. Por exemplo, para a produção proposta, a substituição da argila *AV3* pela *AV2*, proporciona uma poupança diária de 200€ (Tab.25), que se traduz numa poupança anual de 73 000€

Capítulo 4 Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho tem como principal conclusão a verificação de que a energia de decomposição das argilas deve ser considerada como critério de selecção de argilas na formulação de pastas cerâmicas.

Os resultados obtidos mostram que a energia de decomposição das argilas tem uma influência significativa no consumo total de um forno. Para fornos de baixo consumo e com elevadas produções, o factor energia de decomposição pode ter um peso relativo e absoluto considerável. Em fornos de grandes produções e de consumo elevado, a energia de composição tem um peso relativo mais baixo, mas em termos absolutos a economia não é desprezável.

Comparando as energias de reacção determinadas para cada argila com a composição mineralógica, conclui-se que as argilas com maior percentagem de micas (moscovite e ilite) na sua composição têm menor energia de reacção, relativamente às argilas cauliníticas, ou seja, a energia de reacção é dependente da estrutura mineralógica da argilas.

Outra das conclusões a tirar deste trabalho é a vantagem da utilização do método proposto, por aproximação polinomial, para correcção das linhas de base de ATD. Este método, no entanto, não consegue resolver alguns dos problemas usuais em curvas de ATD, como por exemplo, os gerados pela presença de matéria orgânica, porque a cinética lenta de combustão deste tipo de matéria, determina desvios da linha de base. Por outro lado, a correcção da linha de base feita com padrões também não se mostrou fiável.

Deve reter-se que a primeira análise de uma curva ATD deve ser sempre qualitativa e sobre os dados obtidos sem qualquer correcção de linha de base. Uma análise quantitativa nem sempre será possível, mas a correcção interna por ajuste polinomial da linha de base, apresenta-se quase sempre vantajosa, relativamente à utilização de padrões externos.

O método de determinação da capacidade calorífica através da ATD não foi validado, no entanto o cálculo do c_p pelo método proposto mostra valores concordantes com os apresentados em literatura, os caulinos têm maior capacidade calorífica que as argilas *ball clay* e que as argilas vermelhas. Estes valores de capacidade calorífica obtidos, indicam que esta propriedade também poderá influenciar significativamente a energia de

cozedura, constituindo, deste modo, mais um parâmetro a ter em conta na selecção de matérias-primas argilosas.

Como trabalho futuro, considera-se que será importante reanalisar o método de determinação da capacidade calorífica por desvios de linha de base de uma análise térmica diferencial, tendo um controlo mais apertado dos parâmetros operativos, como por exemplo, certificar-se que o peso da amostra é igual ao peso da referência, o mesmo grau de empacotamento, etc.

Como a substituição de argilas mostrou poder ter um peso significativo nos custos energéticos, será pertinente confirmar estes resultados em ambiente industrial ou semi-industrial, monitorizando o consumo de gás, através de contadores específicos, em cozeduras de pastas cerâmicas com diferentes argilas, salvaguardando a necessidade de efectuar pequenas correcções em algumas das propriedades do produto final.

Bibliografia

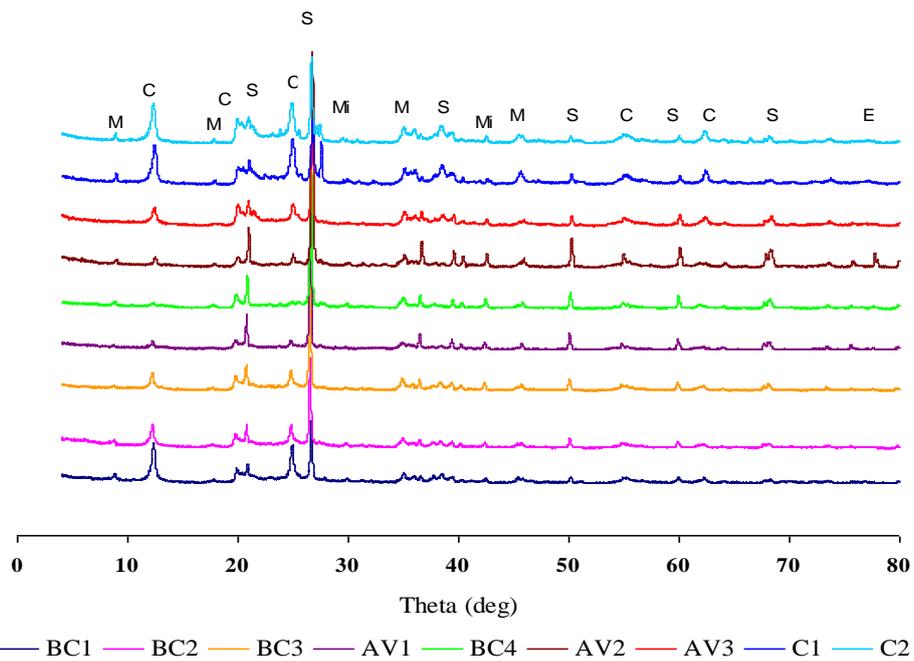
1. C. Ferreira, S.I.C. Alexandre, N.M.D. Vitorino and A.A.L. Ferreira, *Optimização Energética de um Forno na Indústria Cerâmica*; *Cerâmica Industrial* **13** (2008) (1/2), p. 43.
2. C.A. Jouenne, *Traité de Ceramiques et Matériaux Minéraux*, Paris (1990);
3. M. Dondi, *Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados*; *Cerâmica Industrial* **11** (2006) (3), p. 36.
4. J. Velho, C. Gomes and C. Romariz, *Minerais Industriais Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados* (1998); p.55.
5. W.E. Worrall, *Ceramic Raw Materials*, The Institute of Ceramics_Tech Books (1976); p.65.
6. Solutions for Tiles, <http://www.sacmiforni.com/>, Acedido em: Junho.Ano
7. A.T. Fonseca, *Tecnologia do Processamento Cerâmico*, Universidade Aberta (2000);
8. S. Lee, *Encyclopedia of Chemical Processing*, Taylor & Francis Group, New York (2006); p.699-705.
9. M. Lonashiro, *Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Termica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editorial, Araraquara (2004); p.57-70.
10. G. Hakvoort, C.M. Hol and P.J. Van Ekeren, *Vapour Pressure of DSC Calibration Substances*; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **69** (2002), p. 333.
11. V.G. Rodrigues and O. Marchetto, *Análises Térmicas*, Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica, Santa Catarina_Brasil, Acedido em: Fevereiro 2009,
12. Differential Scanning Calorimetry - First and Second Order Transitions in Polymers, <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>, Acedido em: Maio de 2009.
13. G. Bonan, *Ecological Climatology_ Concepts and Applications*, Press Syndicate of University of Cambridge (2002);
14. P.F. After Low, *Mineralogical Data Requirements in Soil - Physical Investigations*, SSSA Special (1968); p.1-34.
15. J. Yang and C. Roy, *A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers*; *Thermochimica Acta* **288** (1996), p. 155.
16. D. Vucelic, A. Stamatovic and U. Todoric, *Baseline Interpolation in DTA and DSC Quantitative Analysis of Slow Processes*; *Thermal Analysis* **4** (1972), p. 479.
17. D. Chen, A. Green and D. Dollimore, *DSC: the importance of baseline calibration*; *Thermochimica Acta* **284** (1996), p. 429.
18. A.N. Sesimbra and A.G. Dunn, *High temperature calibration of DTA and DSC apparatus using encapsulated samples*; *Thermochimica Acta* **274** (1996), p. 113.
19. R.H. Perry and D. W.Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw.Hill, 1990.
20. Petróleo, gás natural e carvão, Estatísticas rápidas, <http://www.dgge.pt/>, Acedido em: Fevereiro de 2009.

Anexos

I – Análise química e mineralógica

Tabela 26 – Análise química e mineralógica de cada amostra.

Amostra		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
BC1	Química	56,37	28,77	2,09	<0,01	0,1	0,71	0,19	1,84	0,59	0,27
	Mineralógica	Sílica ≈ 22,53		Caulinite ≈ 57,90		Moscovite ≈ 15,61		Outros ≈ 3,96			
BC2	Química	57,18	27,59	2,03	<0,01	0,19	1,22	0,28	2,54	0,78	<0,01
	Mineralógica	Sílica ≈ 25,28		Caulinite ≈ 42,77		Moscovite ≈ 27,42		Outros ≈ 4,53			
BC3	Química	57,16	27,64	1,72	<0,01	0,1	0,61	0,17	1,7	0,68	0,04
	Mineralógica	Sílica ≈ 23,81		Caulinite ≈ 65,41		Moscovite ≈ 7,53		Outros ≈ 3,25			
AV1	Química	61,74	23,91	4,9	0,017	0,25	1,05	0,22	1,71	0,81	0,67
	Mineralógica	Sílica ≈ 27,22		Caulinite ≈ 9,43		Illite ≈ 56,17		Outros ≈ 7,18			
BC4	Química	61,02	26,83	1,59	<0,01	0,08	0,72	0,45	2,77	0,78	<0,01
	Mineralógica	Sílica ≈ 25,84		Caulinite ≈ 28,16		Moscovite ≈ 42,55		Outros ≈ 3,45			
AV2	Química	62,78	23,74	4,64	0,173	0,25	1,27	0,32	2,54	0,8	1,17
	Mineralógica	Sílica ≈ 29,16		Moscovite ≈ 62,4		Hematite ≈ 4,66		Outros ≈ 3,77			
AV3	Química	53,69	27,81	5,18	0,002	0,14	0,66	0,16	1,09	0,98	1,38
	Mineralógica	Sílica ≈ 17,39		Caulinite ≈ 54,91		Moscovite ≈ 2,62		Microclina ≈ 10,3		Outros ≈ 7,85	
C1	Química	51,17	35	0,73	<0,01	0,09	0,33	0,42	2,59	0,15	0,2
	Mineralógica	Sílica ≈ 18,92		Caulinite ≈ 65,76		Microclina ≈ 13,43		Outros ≈ 1,89			
C2	Química	50,48	33,81	1,92	<0,01	0,09	0,34	0,4	2,24	0,15	0,2
	Mineralógica	Sílica ≈ 20,01		Caulinite ≈ 70,79		Microclina ≈ 6,18		Outros ≈ 3,02			



M – Muscovite, **C** – Caulinite, **S** – Sílica, **Mi** – Microcline, **E** -Elite

Figura 41 - Representação da análise de DRX para as diferentes amostras.

II – Análises térmicas diferencial e gravimétrica

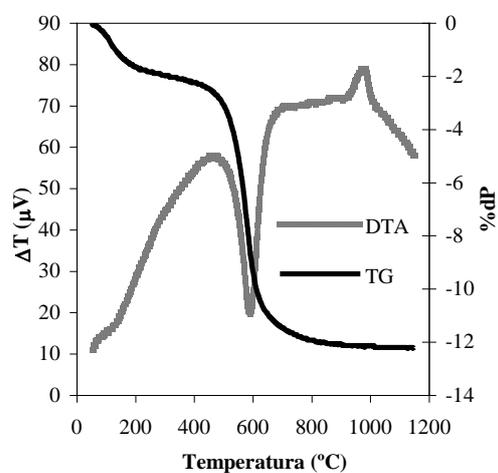


Figura 42 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra *BC1*.

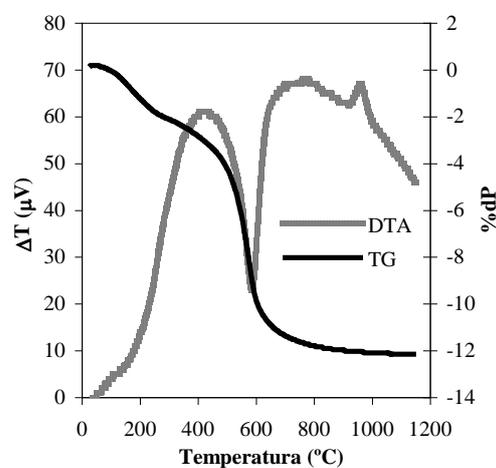


Figura 43 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra *BC2*.

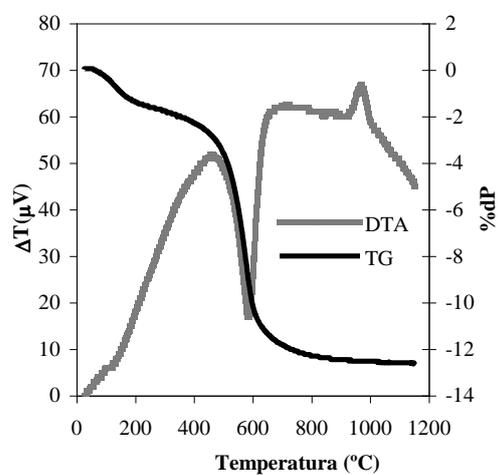


Figura 44 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra *BC3*.

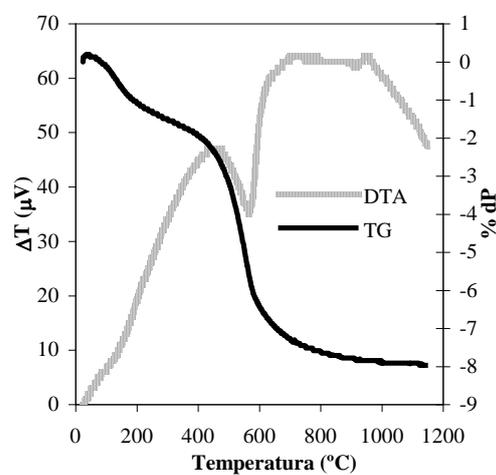


Figura 45 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra *BC4*.

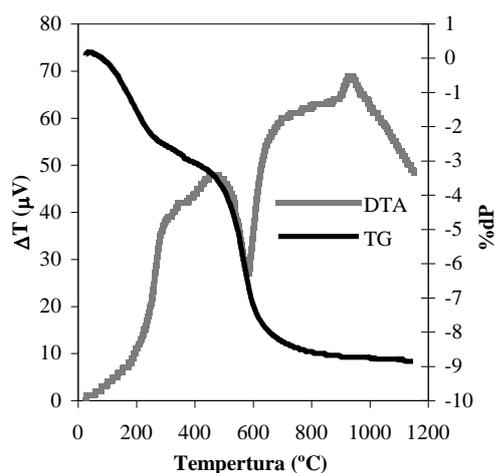


Figura 46 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra AV1.

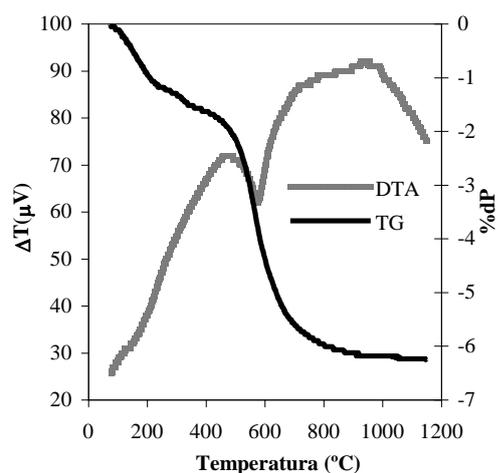


Figura 47 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra AV2.

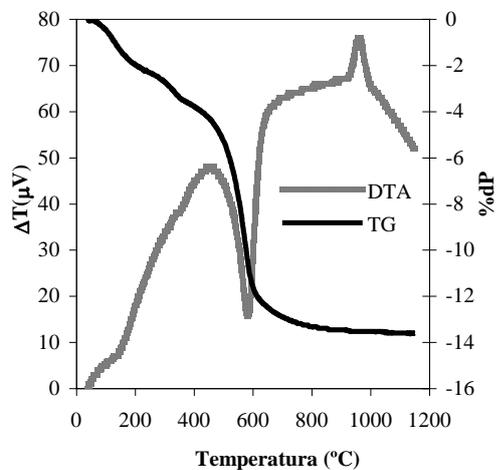


Figura 48 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra AV3.

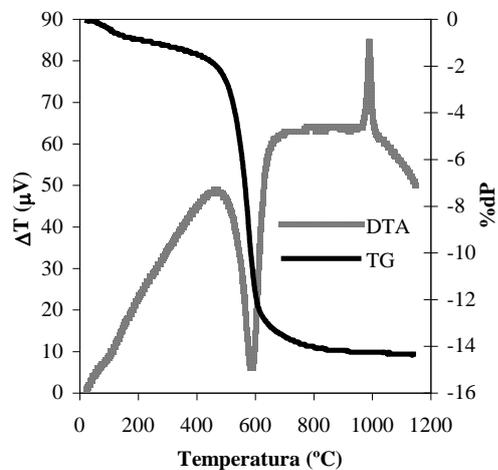


Figura 49 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra CI.

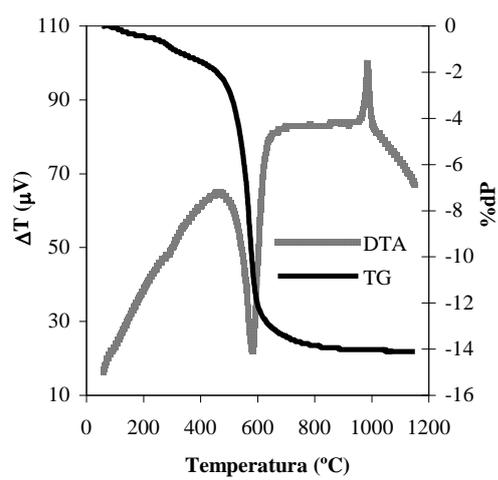


Figura 50 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra C2.

III – Características físicas

Tabela 27 - Percentagem de resíduo acumulado, para as malhas de peneiro de 180, 125 e 63 e 45 μm para as diferentes amostras.

Amostra	>180 μm	>125 μm	>63 μm	>45 μm
Amostra BC1	0,24	0,25	0,31	0,46
Amostra BC2	0,80	0,96	1,18	1,65
Amostra BC3	2,63	3,15	3,85	4,39
Amostra BC4	0,37	0,48	1,59	4,31
Amostra AV1 ^{a)}	-	-	-	-
Amostra AV2	0,54	1,02	2,76	5,17
Amostra AV3	2,58	2,86	3,47	3,90
Amostra CI	0,01	0,12	1,83	3,71
Amostra C2	0,03	0,13	1,69	3,84

^{a)} Não foi possível efectuar a análise de resíduo

Tabela 28 – Percentagem de retracção após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C.

Amostra	Temperatura de cozedura (°C)		
	1000	1100	1200
Amostra BC1	3,67	6,23	7,53
Amostra BC2	4,36	6,39	6,73
Amostra BC3	2,82	5,49	6,58
Amostra BC4	2,70	4,79	5,12
Amostra AV1	3,19	5,45	5,78
Amostra AV2	2,00	4,07	5,12
Amostra AV3	6,53	8,88	8,96
Amostra CI	1,89	4,68	6,67
Amostra C2	2,36	6,47	8,01

Tabela 29 – Resistência mecânica, em *MPa*, a seco e após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C para as diferentes amostras.

Amostra	Temperatura de cozedura (°C)			
	<i>Seco</i>	<i>1000</i>	<i>1100</i>	<i>1200</i>
Amostra BC1	48,58	170,4	155,76	180,12
Amostra BC2	156,10	719,07	1035,55	1151,64
Amostra BC3	82,10	457,98	649,75	977,11
Amostra BC4	69,76	483,33	571,99	686,02
Amostra AV1	137,09	421,11	593,02	696,52
Amostra AV2	159,36	409,32	619,29	1030,39
Amostra AV3	77,79	548,41	1331,00	1177,93
Amostra CI	17,46	106,94	244,96	403,87
Amostra C2	25,69	149,05	343,29	414,07

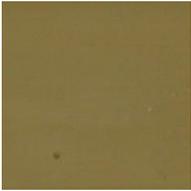
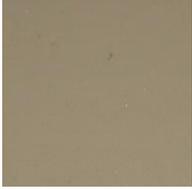
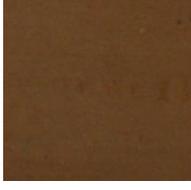
Tabela 30 – Percentagem de absorção de água de provetes cozidos a 1000, 1100 e 1200°C para as diferentes amostras.

Amostra	Temperatura de cozedura (°C)		
	<i>1000</i>	<i>1100</i>	<i>1200</i>
Amostra BC1	14,14	7,26	0,07
Amostra BC2	7,86	0,02	0,00
Amostra BC3	13,61	6,95	0,02
Amostra BC4	11,03	5,33	1,40
Amostra AV1	7,39	3,27	1,15
Amostra AV2	9,34	4,13	0,03
Amostra AV3	10,94	0,27	0,29
Amostra CI	32,03	23,12	16,48
Amostra C2	29,43	18,6	13,53

Tabela 31 – Coeficiente de dilatação entre 50-400°C e percentagem de perda ao rubro para as diferentes amostras.

Amostra	Coeficiente de Dilatação (°C ⁻¹)	
		<i>Perda ao rubro (%)</i>
Amostra BC1	51,1x10 ⁻⁰⁷	9,94
Amostra BC2	61,2x10 ⁻⁰⁷	9,46
Amostra BC3	39,2x10 ⁻⁰⁷	8,84
Amostra BC4	55,9x10 ⁻⁰⁷	5,85
Amostra AV1	62,1x10 ⁻⁰⁷	6,04
Amostra AV2	76,6x10 ⁻⁰⁷	4,93
Amostra AV3	74,3x10 ⁻⁰⁷	10,33
Amostra CI	45,2x10 ⁻⁰⁷	10,91
Amostra C2	40,0x10 ⁻⁰⁷	11,28

Tabela 32 – Gradiente de cor das amostras, após cozedura a 1000, 1100 e 1200°C

	1000°C	1100°C	1200°C
<i>BC1</i>			
<i>BC2</i>			
<i>BC3</i>			
<i>BC4</i>			
<i>AV1</i>			
<i>AV2</i>			
<i>AV3</i>			

C1



C2



IV – Energia de reacção

Tabela 33 - Características dos picos de reacção das diferentes amostras.

Amostra		Pico da saída de água adsorvida	Pico da saída de água de estrutura	Pico da formação da mulite	Total
	<i>Temperatura</i>	155°C	617°C	995°C	
BC1	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-7,6	-90,8	9,4	-89,02
	Perda de peso (%)	1,4	9,7	0,0	12,20
	<i>Temperatura</i>	226°C	591°C	974°C	
BC2	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-17,5	-105,4	13,8	-91,65
	Perda de peso (%)	2,1	9,1	0,0	12,2
	<i>Temperatura</i>	156°C	592°C	972,67°C	
BC3	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-2,6	-94,4	17,1	-79,9
	Perda de peso (%)	1,5	10,3	0,0	12,7
	<i>Temperatura</i>	221°C	587°C	944°C	
AV1	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-25,0	-34,4	6,7	-52,7
	Perda de peso (%)	2,4	5,5	0,0	8,9
	<i>Temperatura</i>	153°C	571°C	961°C	
BC4	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-3,8	-57,6	0,3	-61,1
	Perda de peso (%)	1,2	6	0,0	8
	<i>Temperatura</i>	165°C	583°C	994°C	
AV2	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-9,1	-41,4	2,2	-48,2
	Perda de peso (%)	1,2	6	0,0	6,2
	<i>Temperatura</i>	161°C	589°C	969°C	
AV3	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-6,5	-76,6	13,7	-69,4
	Perda de peso (%)	1,9	10	0,0	13,6
	<i>Temperatura</i>		595,33°C	990,67°C	
CI	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-	-105,2	13,3	-91,9
	Perda de peso (%)		12,8	0,0	14,3
	<i>Temperatura</i>		585,33°C	988,67°C	
C2	Energia (kcal.kg ⁻¹)	-	-98,8	13,9	-84,9
	Perda de peso (%)		12,6	0,0	14,1

V – Curvas tensão-deformação

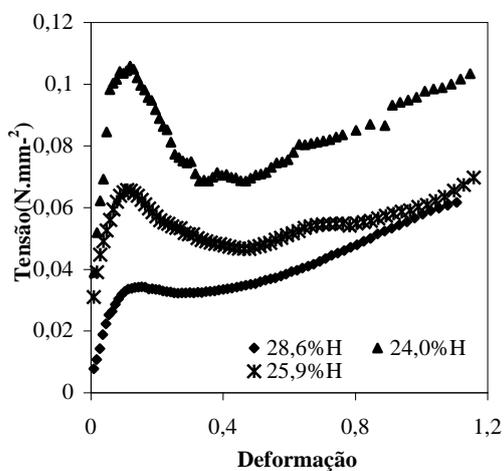


Figura 51 – Curvas tensão-deformação da argila *BC1*, para diferentes humidades.

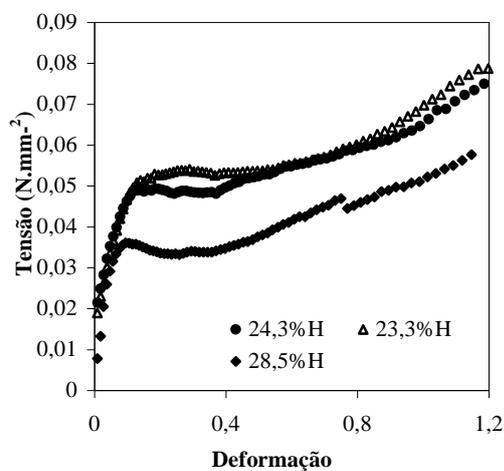


Figura 52 – Curvas tensão-deformação para a argila *BC2*, para diferentes humidades.

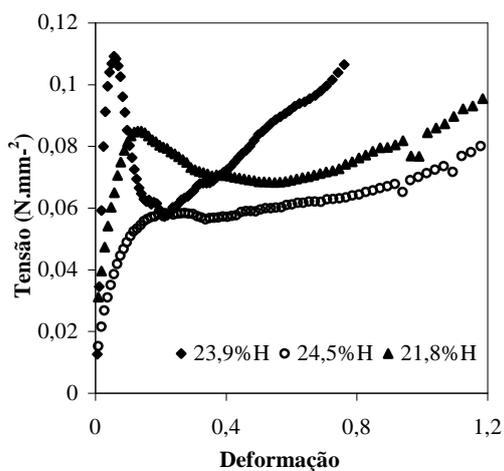


Figura 53 – Curvas tensão-deformação da argila *BC3*, para diferentes humidades.

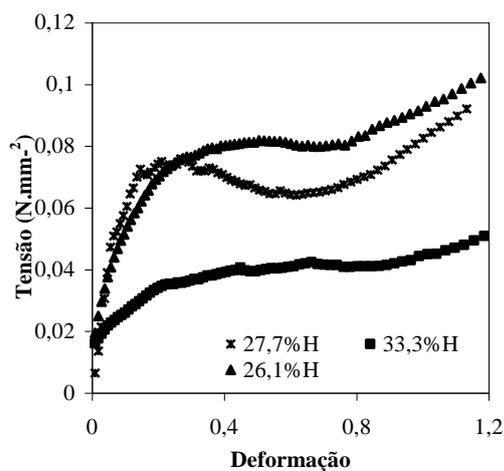


Figura 54 – Curvas tensão-deformação da argila *AVI*, para diferentes humidades.

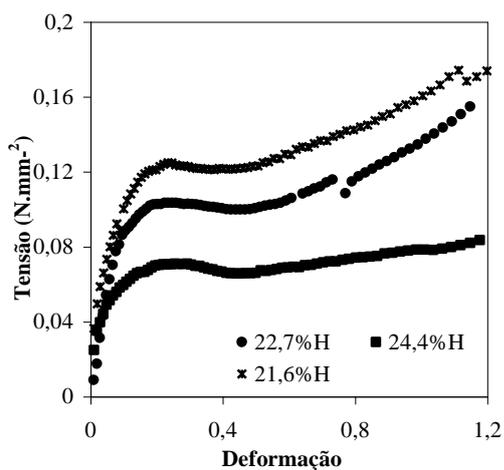


Figura 55 – Curvas tensão-deformação da argila BC4, para diferentes humidades.

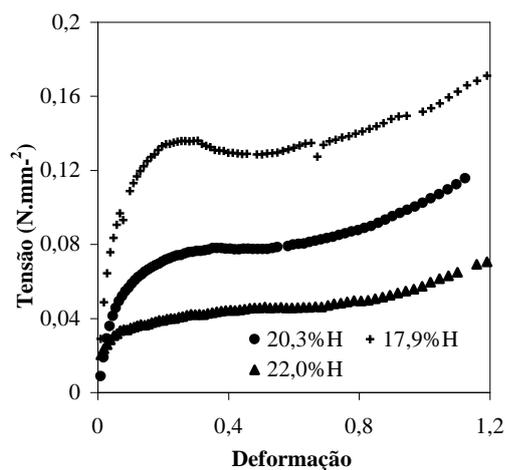


Figura 56 – Curvas tensão-deformação da argila AV2, para diferentes humidades.

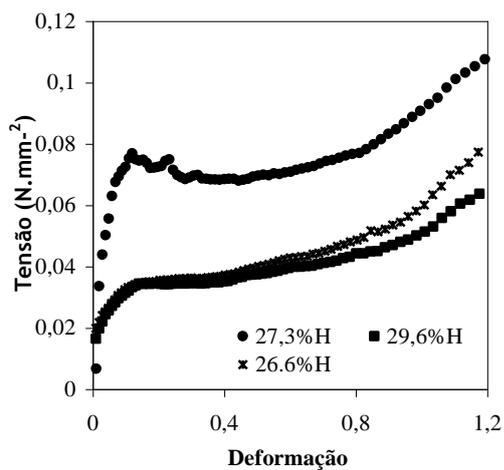


Figura 57 – Curvas tensão-deformação da argila AV3, para diferentes humidades.

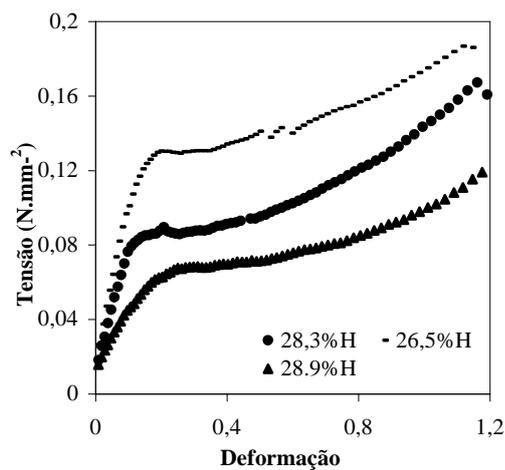


Figura 58 – Curvas tensão-deformação da argila CI, para diferentes humidades.

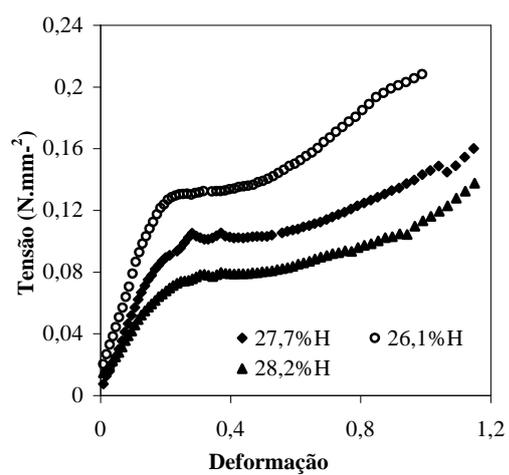


Figura 59 – Curvas tensão-deformação da argila C2, para diferentes humidades.