



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
Ano 2017

**MARIA EDUARDA
LOPES RAMOS**

**FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO DE
MAGNÉSIO A PARTIR DE ÁGUA MÃE DA SALINA
DE SANTIAGO DA FONTE**



**MARIA EDUARDA
LOPES RAMOS**

**FORMAÇÃO DE CRISTAIS DE SULFATO DE
MAGNÉSIO A PARTIR DE ÁGUA MÃE DA SALINA DE
SANTIAGO DA FONTE**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, ramo de Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e do Professor Doutor Fernando Ernesto Rocha de Almeida, Professor Associado do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha mãe pelo incentivo, preocupação e incansável apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Isabel Garrido Prudêncio
Investigadora Principal com Agregação do Instituto Superior Técnico de Lisboa do Campus Tecnológico e Nuclear

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

agradecimentos

Expresso os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse concretizado: aos meus familiares, em especial à minha mãe, pela motivação, compreensão, preocupação e apoio incansáveis; aos meus amigos próximos e colegas de curso, em especial à Rita Bernardino, por todas as conversas de incentivo, ânimo e força. Agradeço igualmente a todos os meus professores, sem exceção, responsáveis pelo meu conhecimento adquirido durante todo o percurso académico, em particular, ao Professor Doutor Fernando Ernesto Rocha de Almeida, orientador científico desta dissertação, pela sua disponibilidade, constante interesse, orientação pedagógica e ajuda. É de salientar também o seu entusiasmo e conhecimento científico nesta área de estudo, e ao Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, igualmente orientador, pelo seu conhecimento científico, orientação, acompanhamento e paciência. Às Mestres Denise Lara Terroso e Cristina Sequeira, pelo apoio, paciência e ajuda no tratamento das amostras a nível laboratorial. Às Mestres Carla Patinha e Ana Cláudia Dias pelo contributo e ajuda, igualmente a nível laboratorial, no que concerne à análise química das amostras de água. Ao Dr. Rui Manuel Alves Coelho, médico da especialidade de Clínica Geral e amigo, sendo também coordenador do Serviço de Clínica Geral e Atendimento Médico Permanente do Hospital da Luz Clínica do Porto, pela disponibilidade na elucidação e explicação da função e importância do Magnésio na saúde humana, bem como pelas referências bibliográficas sugeridas de estudos inerentes a esse tema. Por último, e não menos importante, a todos os funcionários do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, nomeadamente à D. Manuela, pelas conversas de carinho e apoio em momentos mais difíceis que surgiram durante o percurso da presente dissertação.

palavras-chave

Sais, Sulfato de Magnésio, Epsomite, Água Mãe, Salinas, Salina de Santiago da Fonte, Argila, Lama, Polpas, Refinação/beneficiação e Separação, “*Overflow*”, “*Underflow*”, Cristais.

resumo

O objetivo deste trabalho prende-se com o estudo da precipitação de sais de Sulfato de Magnésio, sob forma de Cristais, principalmente de Epsomite, a partir de Água Mãe.

A Água Mãe é proveniente de Salinas, em particular da Salina de Santiago da Fonte. Do Cristalizador da mesma foram recolhidas amostras de Lama. Para além disso foi recolhida Argila Ilítica, num terreno em obras, nas imediações do Campus Universitário, da Universidade de Aveiro. A Argila e a Lama recolhidas tinham como objetivo formar um “substrato” juntamente com a Água Mãe, que fomentasse a precipitação e a formação dos Cristais. Primeiramente, tanto a Lama como a Argila foram estudadas a nível de Perda de Água, conforme tinham sido recolhidas em campo. A Argila foi misturada com a Água Mãe, assim como a Lama. Desse modo, formaram-se Polpas que foram Refinadas/beneficiadas e Separadas, usando um equipamento apropriado para o efeito, através de elutriação e flutuação natural, por forma a serem obtidos materiais “*Overflow*” e “*Underflow*”, tanto para a Polpa contendo Lama, como para a Polpa contendo Argila. Ambas foram vertidas em recipientes, tabuleiros e provetas para ser visualizada a formação de Cristais. Para além do processo de Refinação/beneficiação e Separação, houve também Separação Granulométrica por via húmida através de peneiração e Separação Granulométrica da fração fina através do aparelho *Sedigra*ph. Os Cristais formados através das Polpas foram analisados por Difração de Raios X, para se conhecer a sua composição mineralógica. A Água Mãe foi analisada do ponto de vista químico. Foram também analisados, por Difração de Raios X, alguns Cristais que se formaram na Água Mãe. De acordo com cálculos e análises efetuadas, foi possível concluir que a Perda de Água foi mais rápida na Argila do que na Lama. A amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de Lama contém maior Fração de Água, Peso de Água e Diluição do que a amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação da Argila. Os pesos específicos das Polpas distribuídas nos tabuleiros b) e nos recipientes a)F apresentam valores mais baixos do que as restantes Polpas. A Polpa referente à “Lama Primavera” “*Overflow*” é a que contém maior percentagem de partículas finas. Os Cristais formados a partir da Água Mãe são os únicos que contêm evidências de Sulfato de Magnésio, principalmente no Cristal “C1” (presença de Hexahydrate e Bloedite) e no “C2” (presença de Hexahydrate e Kieserite). No Cristal “C3” existem evidências de Cloreto de Magnésio Hidratado (Bischofite). Relativamente à análise química da Água Mãe, os valores de pH são ligeiramente ácidos e os valores de Condutividade são mais baixos do que o esperado. Por fim, os valores da concentração de Magnésio, em (mg/l), na Água Mãe, são altos.

keywords

Salts, Magnesium Sulfate, Epsomite, Mother Water, Salt Pans, Salt Pan of Santiago da Fonte, Clay, Mud, Pulps, Refining/beneficiation and Separation, "Overflow", "Underflow", Crystals.

abstract

The objective of this work is the study of the precipitation of Magnesium Sulfate salts, in Crystals' form, mainly of Epsomite, from Mother Water.

The Mother Water comes from Salt Pans, in particular from the Salt Pan of Santiago da Fonte. Samples of Mud were collected from the Crystallizer of that Salt Pan. In addition, Illitic Clay was collected from a formation under construction, near the University Campus of Aveiro. The collected Clay and Mud were intended to form a "substrate" once mixed with the Mother Water, which would promote Crystals' precipitation and formation. Firstly, both Mud and Clay were studied at the level of Water Loss, as the same way they were found and collected on the formation. The Clay was mixed with the Mother Water, as well as the Mud. Thus, there was a formation of Pulps, which were Refined/beneficiated and Separated, using an appropriate equipment for this purpose, through elutriation and natural flotation, in order to obtain "Overflow" and "Underflow" materials, both for the Pulp containing Mud as for the Pulp containing Clay. Both were poured into containers, trays and test tubes in order to visualize the formation of Crystals. After the Refining/beneficiation and Separation process there was also wet Granulometric Separation through sieving and Granulometric Separation of the fine fraction through the *Sedigraph* apparatus. Crystals formed through the Pulps were analyzed by X Ray Diffraction to know their mineralogical composition. The Mother Water was analyzed from chemical point of view. Some Crystals that were formed in the Mother Water were also analyzed by X Ray Diffraction.

According to calculations and analyses, it was possible to conclude that the Water Loss was faster in the Clay than in the Mud. The Sample used for Refining/beneficiation and Separation of Mud contains higher Water Fraction, Water Weight and Dilution than the Sample used for Refining/beneficiation and Separation of Clay. The Specific Weight of the Pulps distributed in trays b) and in the containers a)F present lower values than the other Pulps. The Pulp referring to the "Spring Mud" "Overflow" is the one that contains higher percentage of fine particles. The Crystals formed from the Mother Water are the only ones that contain evidence of Magnesium Sulfate, mainly in Crystal "C1" (presence of Hexahydrite and Bloedite) and "C2" (presence of Hexahydrite and Kieserite). In the Crystal "C3", there is evidence of Hydrated Magnesium Chloride (Bischofite). Regarding to the chemical analysis of the Mother Water, the pH values are slightly acidic and the Conductivity values are lower than expected. Finally, Magnesium concentration values (mg/l) in the Mother Water are high.

ÍNDICE

Página

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ENQUADRAMENTO DA DISSERTAÇÃO

| | |
|-----------------------------------|---|
| 1.1. Introdução | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.3. Enquadramento da Dissertação | 3 |

2. ESTADO DE ARTE

| | |
|--|----|
| 2.1. Evaporitos Marinhos | 4 |
| 2.2. Marco Histórico do Magnésio e origem do “ <i>Epsom Salt</i> ” | 8 |
| 2.3. Distribuição do Magnésio no corpo humano e sua Homeostasia | 9 |
| 2.4. Benefícios do Magnésio e do Sulfato de Magnésio na saúde humana | 11 |
| 2.5. O Magnésio como matéria-prima para farmácia e medicina | 14 |

3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E ATIVIDADE DAS SALINAS DA CIDADE DE AVEIRO

| | |
|--|----|
| 3.1. Enquadramento Geográfico | 17 |
| 3.1.1. Geomorfologia | 18 |
| 3.1.2. Clima | 19 |
| 3.2. Enquadramento Geológico | 20 |
| 3.3. Salinas de Aveiro | 25 |
| 3.3.1. Esquema e Funcionamento de uma Salina de Aveiro | 29 |
| 3.3.2. Salina de Santiago da Fonte | 31 |

4. AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

| | |
|---|----|
| 4.1. Amostragem | 33 |
| 4.1.1. Lama | 33 |
| 4.1.2. Argila | 35 |
| 4.1.3. Água Mãe | 38 |
| 4.2. Técnicas e Procedimentos Laboratoriais | 42 |
| 4.2.1. Análise Granulométrica, e estudo da Perda de Água da Lama e da Argila | 42 |
| 4.2.1.1. Perda de Água das Amostras de Referência de Lama e Argila | 43 |
| 4.2.1.2. Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 43 |
| 4.2.1.3. Separação Granulométrica por via húmida das Amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 52 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.1.4. Separação Granulométrica da fração fina das amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 56 |
| 4.2.2. Análise Mineralógica de cristais por Difração de Raios X | 57 |
| 4.2.2.1. Análise Mineralógica de cristais retirados do Recipiente Principal | 59 |
| 4.2.2.2. Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras floculadas “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 60 |
| 4.2.2.3. Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” a repousar em tabuleiro | 62 |
| 4.2.2.4. Análise Mineralógica de cristais formados em recipiente de vidro com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 65 |
| 4.2.3. Análise Química da Água Mãe | 67 |
| 4.2.3.1 Determinação do pH e Condutividade | 68 |
| 4.2.3.2 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica | 69 |
| 4.2.3.3 Análise por Espectrometria de Emissão de Chama | 69 |
| 4.2.3.4 Análise por Cromatografia Iônica | 69 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | |
| 5.1. Perda de Água das Amostras de Referência de Lama e Argila | 71 |
| 5.2. Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 72 |
| 5.3. Separação Granulométrica por via húmida das amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 78 |
| 5.4. Separação Granulométrica da fração fina das amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 84 |
| 5.5. Análise Mineralógica de cristais retirados do Recipiente Principal | 90 |
| 5.6. Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras floculadas “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 91 |
| 5.7. Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” a repousar em tabuleiro | 93 |
| 5.8. Análise Mineralógica de cristais formados em recipiente de vidro com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” | 94 |
| 5.9. Determinação do pH e Condutividade | 99 |
| 5.10. Espectrometria de Absorção Atômica, Espectrometria de Emissão de Chama e Cromatografia Iônica | 99 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 101 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 107 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

2. ESTADO DE ARTE

- Fig. 2.1 - Diagrama A a 0°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart F. H; 1963). 6
- Fig. 2.2 - Diagrama A a 25°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart F. H; 1963). 7
- Fig. 2.3 - Diagrama demonstrando a dependência da temperatura da fração molar de $MgSO_4$ da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O ; (\diamond) estudo a 318 K; outros estudos (o) em 318 K; (\blacktriangleright) e (\blacktriangleleft) ponto triplo de sal, e (\blacksquare). Imagem retirada de Wolmann & Voigt (2010). 8
- Fig. 2.4 - Fluxograma da Distribuição de Magnésio Intracelular e Extracelular; Adaptado de (Domingues, M.M;1991). 9
- Fig. 2.5 - Homeostasia do Magnésio no Homem. Imagem retirada de (Domingues, M.M;1991). 11

3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E ATIVIDADE DAS SALINAS DA CIDADE DE AVEIRO

- Fig. 3.1 - Localização geográfica da cidade de Aveiro com a delimitação da área correspondente à Bacia Sedimentar de Aveiro. Imagem adaptada de (Amaral, J.P; 2013). 17
- Fig. 3.2 - Localização Geográfica ampliada da Bacia Sedimentar de Aveiro. Imagem retirada de (Rocha, F.J; 1993). 18
- Fig. 3.3 - Figura esquemática representativa do bordo estrutural Oeste da Península Ibérica, com destaque para a Bacia de Aveiro. Imagem retirada de (Rocha, F.J; 1993). 21
- Fig. 3.4 - Excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira & Zbyszewski, 1976). 22
- Fig. 3.5 - Imagem do Enquadramento Geológico da Região de Aveiro. Imagem retirada de (Bonito F. A; 2008). 23
- Fig. 3.6 - Planta do Salgado de Aveiro. Imagem retirada de (Gomes, J.H; 2015). 27
- Fig. 3.7 - Esquema dos variados compartimentos de uma Salina de Aveiro. Imagem adaptada de Faina Académica (Conselho do Salgado-Documentos). 30

| | |
|--|----|
| Fig. 3.8 - Imagem da Salina de Santiago da Fonte durante o período da safra. | 32 |
| Fig. 3.9 - Imagem mostrando um monte de sal, momentos antes de ser coberto por um toldo impermeável para proteção da chegada das chuvas. | 32 |

4. AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

| | |
|---|----|
| Fig. 4.1 - Imagem aérea de uma parte da cidade de Aveiro (Fonte: Google Earth). | 34 |
| Fig. 4.2 - Imagem aérea da Salina de Santiago da Fonte com a localização geográfica do local de colheita da Lama. Os números correspondem aos variados compartimentos da Salina. (Fonte: Google Earth). | 34 |
| Fig. 4.3 - Imagem do primeiro cristalizador da Salina de Santiago da Fonte alagado de onde foi recolhida a amostra de Lama. | 35 |
| Fig. 4.4 - Imagem do momento da colheita da amostra de Lama, usando uma pá de ferro azul com um cabo comprido. | 35 |
| Fig. 4.5 - Amostras de Referência de Lama recolhida em campo. | 35 |
| Fig. 4.6 - Imagem aérea de uma parte do Campus Universitário, onde se vê o terreno em obras, com as coordenadas geográficas do ponto de recolha da “Argila Aveiro” (Fonte: Google Earth). | 36 |
| Fig. 4.7 - Imagem relativa ao terreno em obras de onde foi recolhida a amostra de “Argila Aveiro”. | 36 |
| Fig. 4.8 - Imagem da amostra de “Argila Aveiro” recolhida. | 36 |
| Fig. 4.9 - Excerto ampliado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira C. & Zbyszewski, G.; 1976), com os locais de amostragem. | 37 |
| Fig. 4.10 - Corte Geológico esquemático onde se podem ver os locais de amostragem da Lama e da Argila. | 37 |
| Fig. 4.11 - Legenda do excerto ampliado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira C. & Zbyszewski, G.; 1976). | 38 |
| Fig. 4.12 - Recipiente Principal do Departamento Geociências da Universidade de Aveiro de onde foi efetuada a colheita da Água Mãe. | 38 |
| Fig. 4.13 - Esquema de montagem das seringas no cabo a três alturas diferentes. | 39 |
| Fig. 4.14 - Representação esquemática da primeira extração de água. | 40 |
| Fig. 4.15 - Representação esquemática do primeiro momento da segunda extração. | 40 |
| Fig. 4.16 - Representação esquemática do segundo momento da segunda extração. | 41 |
| Fig. 4.17 - Momento em que se verte cuidadosamente a Água Mãe para cada copinho de 50 ml. | 41 |
| Fig. 4.18 - Imagem da agitação de um dos copos da polpa contendo Lama. | 45 |
| Fig. 4.19 - Imagem da agitação de um dos copos da polpa contendo Argila. | 45 |

| | |
|---|----|
| Fig. 4.20 - Equipamento desenvolvido no âmbito do trabalho de investigação de (Gomes J.H; 2015) e que também foi utilizado no âmbito da presente dissertação para Refinar/beneficiar e Separar a Lama e a Argila. | 45 |
| Fig. 4.21 - Esquema técnico do equipamento para Refinar/beneficiar e separar a Lama e a Argila; Adaptado de (Gomes, J.H; 2015). | 47 |
| Fig. 4.22 - Imagem onde se observam os locais de saída da polpa (secção intermédia) e do ar (secção inferior); Imagem retirada de (Gomes, J. H; 2015). | 48 |
| Fig. 4.23 - Fluxograma mostrando o procedimento empregue na distribuição do material “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” e da Água Mãe pelos recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficiação e Separação da Lama. | 50 |
| Fig. 4.24 - Fluxograma mostrando o procedimento empregue na distribuição do material “ <i>Overflow</i> ” e “ <i>Underflow</i> ” e da Água Mãe pelos recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficiação e Separação da Argila. | 51 |
| Fig. 4.25 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”- copo c), (adaptado de Gomes, J.H; 2015). | 53 |
| Fig. 4.26 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ” - copo c), (adaptado de Gomes, J.H, 2015). | 54 |
| Fig. 4.27 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”- copo c), (adaptado de Gomes, J.H; 2015). | 55 |
| Fig. 4.28 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”- copo c), (adaptado de Gomes, J.H, 2015). | 56 |
| Fig. 4.29 - Momento da extração dos cristais do fundo do Recipiente Principal com recurso a pá metálica e cabo de madeira. | 59 |
| Fig. 4.30 - Amostras de “Cubo” e “Bastonete” analisadas por Difração de Raios X. | 60 |
| Fig. 4.31 - Amostra de “Agulha” analisada por Difração de Raios X. | 60 |
| Fig. 4.32 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 61 |
| Fig. 4.33 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 61 |
| Fig. 4.34 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 62 |
| Fig. 4.35 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 62 |

| | |
|--|----|
| Fig. 4.36 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”, depois de secos. | 63 |
| Fig. 4.37 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”, depois de secos. | 64 |
| Fig. 4.38 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”, depois de secos. | 64 |
| Fig. 4.39 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”, depois de secos. | 65 |
| Fig. 4.40 - Recipiente com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação onde se formaram cristais de grandes dimensões. | 65 |
| Fig. 4.41 - Cristal “C1” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro. | 66 |
| Fig. 4.42 - Cristal “C2” formado a partir da Água Mãe do recipiente de vidro. | 66 |
| Fig. 4.43 - Cristal “C3” formado a partir da Água Mãe do recipiente de vidro. | 67 |
| Fig. 4.44 - Colheitas armazenadas em copos de 50 ml após recolha do Recipiente Principal para análise química. | 67 |
| Fig. 4.45 - Aparelho de Medição de pH. | 68 |
| Fig. 4.46 - Aparelho de Medição de Condutividade | 68 |

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

| | |
|--|----|
| Fig. 5.1 - Gráfico demonstrando o comportamento da Perda de Água da Amostra de Referência da “Lama Primavera” com o tempo. | 71 |
| Fig. 5.2 - Gráfico demonstrando o comportamento da Perda de Água da Amostra de Referência de “Argila Aveiro” com o tempo. | 72 |
| Fig. 5.3 - Curva granulométrica referente à “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 80 |
| Fig. 5.4 - Curva granulométrica referente à “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 81 |
| Fig. 5.5 - Curva granulométrica referente à “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 82 |
| Fig. 5.6 - Curva granulométrica referente à “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 83 |
| Fig. 5.7 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 85 |
| Fig. 5.8 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 86 |
| Fig. 5.9 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 88 |
| Fig. 5.10 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 89 |

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Fig. 6.1 - Diagrama demonstrando a dependência da temperatura da fração molar de MgSO_4 da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (\diamond) estudo a 318 K; outros estudos (o) em 318 K; (\blacktriangleright) e (\blacktriangleleft) ponto triplo de sal, e (\blacksquare). Imagem retirada de Wolmann & Voigt (2010). 104
- Fig. 6.2 - Diagrama A a 25°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart, F. H; 1963). 105
- Fig. 6.3 - A dupla camada elétrica numa partícula de argila; Imagem retirada de (Fernandes, M.M; 2011). 105

ÍNDICE DE TABELAS

Página

2. ESTADO DE ARTE

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Equilíbrio no Sistema Mg-Na-K-Cl-SO ₄ -H ₂ O a 0°C (Unidades de Jänecke (1923), onde K ₂ +Mg+SO ₄ =100). Tabela retirada de (Stewart, F. H; 1963). | 5 |
| Tabela 2.2 - Equilíbrio no Sistema Mg-Na-K-Cl-SO ₄ -H ₂ O a 25°C (Unidades de Jänecke (1923), onde K ₂ +Mg+SO ₄ =100). Tabela retirada de (Stewart, F. H; 1963). | 6 |
| Tabela 2.3 - Tabela com a taxa de Magnésio nos órgãos humanos; Tabela retirada de (Domingues, M.M;1991). | 10 |
| Tabela 2.4 - Dose Diária Recomendada para o Magnésio (Fonte: <i>NIH (National Institutes of Health) - Office of Dietary Supplements</i>). | 15 |

3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E ATIVIDADE DAS SALINAS DA CIDADE DE AVEIRO

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 - Tabela representando Unidades litoestratigráficas Meso Cenozóicas definidas na Bacia de Aveiro. Tabela retirada de (Bonito, F. A; 2008) e adaptada de (Rocha, F. J; 1993). | 24 |
| Tabela 3.2 - Tabela representando o número de Salinas distribuídas pelos 5 grupos do Salgado de Aveiro (Tabela adaptada de: EcoSal Atlantis). | 28 |
| Tabela 3.3 - Tabela representando as Salinas ativas e respetivas áreas de implantação (Tabela adaptada de: EcoSal Atlantis). | 28 |

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

| | |
|--|----|
| Tabela 5.1 - Perda de água da Amostra de Referência da “Lama Primavera”. | 71 |
| Tabela 5.2 - Perda de Água da Amostra de Referência de “Argila Aveiro”. | 72 |
| Tabela 5.3 - Tabela de cálculo do valor da densidade da Água Mãe. | 73 |
| Tabela 5.4 - Cálculos referentes ao processo da Perda de Água na Amostra de Referência no caso da “Lama Primavera” [A.R (L.P)] e extrapolação para o total de Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)]. | 73 |
| Tabela 5.5 - Cálculos referentes ao processo da Perda de Água na Amostra de Referência no caso da “Argila Aveiro” [A.R (A.A)] e extrapolação para o total de Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)]. | 74 |

| | |
|---|----|
| Tabela 5.6 - Cálculos relativos à polpa contendo “Lama Primavera”, dos quais dependem alguns valores presentes na coluna 3 da tabela 5.4. | 76 |
| Tabela 5.7 - Cálculos relativos à polpa contendo “Argila Aveiro”, dos quais dependem alguns valores presentes na coluna 3 da tabela 5.5. | 76 |
| Tabela 5.8 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 77 |
| Tabela 5.9 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 77 |
| Tabela 5.10 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 77 |
| Tabela 5.11 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 78 |
| Tabela 5.12 - Tabela com os resultados da distribuição granulométrica da “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 79 |
| Tabela 5.13 - Tabela com os resultados da distribuição granulométrica da “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 80 |
| Tabela 5.14 - Tabela com os resultados da distribuição granulométrica de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 81 |
| Tabela 5.15 - Tabela com os resultados da distribuição granulométrica de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 82 |
| Tabela 5.16 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 84 |
| Tabela 5.17 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 86 |
| Tabela 5.18 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 87 |
| Tabela 5.19 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 89 |
| Tabela 5.20 - Análise mineralógica do cristal “Cubo”. | 90 |
| Tabela 5.21 - Análise mineralógica do cristal “Bastonete”. | 91 |
| Tabela 5.22 - Análise mineralógica do cristal “Aguilha”. | 91 |
| Tabela 5.23 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 91 |
| Tabela 5.24 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 92 |
| Tabela 5.25 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 92 |
| Tabela 5.26 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.27 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “ <i>Overflow</i> ”. | 93 |
| Tabela 5.28 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “ <i>Underflow</i> ”. | 93 |
| Tabela 5.29 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “ <i>Overflow</i> ”. | 94 |
| Tabela 5.30 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “ <i>Underflow</i> ”. | 94 |
| Tabela 5.31 - Análise Mineralógica do cristal “C1” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro. | 95 |
| Tabela 5.32 - Análise Mineralógica do cristal “C2” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro. | 96 |
| Tabela 5.33 - Análise Mineralógica do cristal “C3” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro. | 97 |
| Tabela 5.34 - Tabela de quantificação de picos mais intensos dos minerais identificados em Difração de Raios X. | 98 |
| Tabela 5.35 - Tabela de minerais mais representativos de picos mais intensos em cada amostra. | 98 |
| Tabela 5.36 - Resultados do pH e da Condutividade referentes às 6 amostras de Água Mãe recolhidas do Recipiente Principal. | 99 |
| Tabela 5.37 - Concentrações iónicas (mg/l) na solução de Água Mãe recolhida do Recipiente Principal. | 100 |

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ENQUADRAMENTO DA DISSERTAÇÃO

1.1. Introdução

As Argilas e os minerais argilosos, bem como certas Lamas, são dotados de várias potencialidades e são usados empiricamente, continuando a serem alvo de investigação, no sentido de se proporcionar um elo de ligação entre o saber empírico e a procura de argumentos científicos irrefutáveis que assegurem o uso daqueles materiais para fins terapêuticos e cosméticos. Assim como as Argilas e as Lamas, também as Águas provenientes de Salinas, começaram a ser usadas com fins terapêuticos, nomeadamente no tratamento de patologias do foro músculo-esquelético, segundo vários relatos dos marnotos das Salinas de Aveiro (Gomes, J.H; 2015).

Luís Horta Correia, um dos proprietários da Salina Barquinha (localizada no coração da Reserva Natural do Sapal de Castro Marim e Vila Real de Santo António) – através da empresa Água Mãe, LDA, criada em 2008, da qual é gerente, relata que a água que reside nas salinas no final da época de produção e cristalização de Cloreto de Sódio e após extração do mesmo, bem como da flor de sal, se torna rica em sais minerais e adquire a designação de *Água Mãe*, sendo tradicionalmente utilizada em aplicações medicinais e fins cosméticos. De entre os sais minerais constituintes nas Águas Mães, o Cloreto de Sódio encontra-se presente numa menor proporção, por já haver sido cristalizado e extraído previamente, no entanto, outros sais minerais encontram-se presentes numa maior proporção (Cloreto de Potássio, Cloreto de Magnésio, Sulfato de Sódio, Sulfato de Potássio e Sulfato de Magnésio), sendo que no âmbito da presente dissertação, os sais de Magnésio e Sulfato de Magnésio, em particular, serão alvo de destaque pela sua extrema importância na saúde humana.

A Argila é um recurso geológico que constitui um elemento básico para diversas finalidades industriais e com uma ocorrência muito generalizada, formando-se tanto em ambiente continental, como em ambiente marinho. Muito raramente é utilizada tal como se encontra na natureza, quando é recolhida em trabalho de campo, atravessando, portanto, por tratamentos de refinação e beneficiação, bem como por um conjunto de ensaios laboratoriais, melhorando, desta forma, as suas propriedades por forma a fazer face ao objetivo à qual está destinada e impulsionando o seu valor comercial. (Henriques, S. P; 2014).

Segundo Fernandes, M. M; (2011), uma significativa percentagem das moléculas de argila encontra-se junto da respetiva superfície, em contacto com o exterior. A natureza, bem como o arranjo dos átomos nessas moléculas, através de valências químicas não saturadas, conferem às partículas cargas elétricas negativas nas faces e positivas nos bordos, predominando a carga elétrica negativa. Segundo ainda Fernandes, M. M; (2011), ocorre a propensão para as partículas de Argila interagirem com o exterior através de forças de natureza elétrica, atraindo iões de sais dissolvidos na água, tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , bem como moléculas de água.

O termo *lama* tem um significado amplo e representa um conjunto de sedimentos naturais, de granulometria fina, de origem e composição diversa, mais ou menos plásticos, com propriedades específicas que previsivelmente fomentam um potencial terapêutico e cosmético. De um modo mais específico, a designação da lama está relacionada com o ambiente natural onde ocorre. Deste modo, existe lama vulcânica,

lama de mar, lama de rio, lama de lago, lama de estuário e lama salina (Gomes, J.H; 2015).

No contexto da presente dissertação, o tipo de lama amostrada foi a de salina, uma vez que a colheita foi efetuada de um dos Cristalizadores das Salinas de Aveiro, nomeadamente da Salina de Santiago da Fonte, pertencente à Universidade de Aveiro. A amostragem de Argila recolhida, também na cidade de Aveiro, mais propriamente nas imediações do Campus Universitário, é de composição predominantemente Ilítica. A Água Mãe foi recolhida de um recipiente, situado no piso -1 do departamento Geociências, da Universidade de Aveiro. Isto porque, esta água já havia sido previamente colhida de um dos Cristalizadores da Salina de Santiago da Fonte, no âmbito do trabalho de investigação de Gomes, J. H. (2015), que me serviu de apoio e consulta para a concretização da presente dissertação. Portanto, uma parte da Água Mãe restante e que não foi aproveitada naquele trabalho de investigação, permaneceu num recipiente a repousar desde 2015, tendo sido aproveitada para estudo e investigação no âmbito da presente dissertação.

Todo o trabalho laboratorial e de investigação envolvendo a Água Mãe, Argila Ilítica e Lama, foi efetuado no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

1.2. Objetivos

Os objetivos da investigação efetuada no âmbito da presente dissertação visam o estudo da precipitação de sais de Magnésio, sob forma de cristais, a partir da Água Mãe, caracterizando as fases minerais envolvidas na experiência. É interessante obter cristais especificamente de Magnésio pela importância que o mesmo desempenha na saúde humana. É de esperar, portanto, um aparecimento predominante de cristais de Sulfato de Magnésio. De entre estes, há a expectativa da predominância de Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Também pode existir a possibilidade de se obter cristais de Cloreto de Magnésio e de Halite (ainda que a concentração de Cloreto de Sódio na Água Mãe seja reduzida, pode acontecer que o que resta, possa precipitar e formar cristais). Para estimular o aparecimento de cristais, foram adicionadas à Água Mãe: a Argila Ilítica, bem como a Lama, desempenhando estes dois materiais a função de “substrato” potenciador para a formação dos cristais. Assim, há a existência de duas polpas em estudo (mistura de Água Mãe com Argila Ilítica) e (mistura de Água Mãe com Lama). Ambas passam por um processo de Refinação/beneficiação e Separação, sendo que, para o efeito, será utilizado um equipamento denominado por “Separador de Partículas”, inventado e desenvolvido para efetuar o processo de corte granulométrico, assim como Gomes, J.H. (2015) terá usado no âmbito do seu trabalho de investigação, o qual me serviu de base e apoio, tal como já referi anteriormente. Só a partir da conclusão do processo de Refinação/beneficiação e Separação, é que se irá estudar a formação dos cristais. De salientar que não faz parte do objetivo da presente dissertação a extração, propriamente dita, do Magnésio dos cristais, mas sim apenas estudar a sua formação. A extração do Magnésio dos cristais poderá ficar como sugestão de um possível trabalho futuro.

1.3. Enquadramento da Dissertação

A nível de enquadramento, a presente dissertação divide-se em 7 Capítulos:

No Capítulo 1, Introdução, Objetivos e Enquadramento da Dissertação e como o próprio nome sugere, é feita uma introdução e abordagem geral dos conceitos relativos aos materiais de amostragem, é explicitada a finalidade/objetivo da investigação em curso e o modo como a mesma se encontra exposta e organizada pelos variados capítulos da presente dissertação.

No Capítulo 2, Estado de Arte, é feita uma abordagem aos minerais considerados como Evaporitos Marinhos, resultantes, portanto, da evaporação sucessiva da água do mar, bem como dos diagramas de estabilidade a eles inerentes. Para além disso é efetuado um enquadramento histórico do Magnésio e origem do “*Epsom salt*”, uma explicitação da distribuição do Magnésio no corpo humano, bem como da sua Homeostasia, assim como uma descrição dos benefícios do Magnésio e Sulfato de Magnésio na saúde humana. Por fim, será também descrito de que forma é que o Magnésio pode ser utilizado na indústria farmacêutica e medicina.

No Capítulo 3, Enquadramento Geográfico, Geológico e Atividade das Salinas da cidade de Aveiro, apresenta-se o enquadramento geral da cidade de Aveiro. Começa-se primeiramente pelo enquadramento Geográfico, onde se aborda a Geomorfologia e o Clima da cidade, de seguida prossegue-se para o Enquadramento Geológico, tendo em atenção que a cidade pertence, do ponto de vista geológico, à carta 16-A, com as suas respetivas litologias associadas. Para finalizar, existe também uma abordagem à Atividade das Salinas da região no geral e à da Salina de Santiago da Fonte, em particular.

No Capítulo 4, Amostragem e Métodos de Análise Laboratorial, serão descritos e explicitados do ponto de vista geográfico e geológico, os locais de amostragem dos materiais utilizados. Serão igualmente descritos os procedimentos laboratoriais empregues, nomeadamente o estudo da Análise Granulométrica, através do processo de Refinação/Beneficiação e Separação das polpas através do equipamento utilizado para o efeito, da Separação Granulométrica por via húmida através de peneiração e da Sedimentação da fração fina, utilizando o aparelho *Sedigraph*. Também será abordado o estudo da Perda de Água da Lama e da Argila, efetuada a Análise Mineralógica de todos os cristais formados, através de Difração de Raios-X e por fim a Análise química da Água Mãe, através da medição do pH e Condutividade, Espectrometria de Absorção Atómica, Espectrometria de Emissão de Chama e Cromatografia Iónica.

No Capítulo 5, Resultados e Discussão, serão explicitados sob forma de tabelas, cálculos e gráficos, todos os resultados que foram possíveis de obter após a realização dos Procedimentos Laboratoriais. Será efetuada igualmente uma discussão/interpretação desses resultados.

No Capítulo 6, Considerações Finais, será evidenciado o *feedback* face à concretização/não concretização do objetivo proposto, bem como explicitadas as conclusões que se puderam obter de toda a investigação efetuada ao longo da presente dissertação.

No Capítulo 7, Referências Bibliográficas, será explicitada, por ordem alfabética, toda a listagem de referências de cariz bibliográfico utilizadas e indispensáveis para a concretização da presente dissertação.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. - Evaporitos Marinhos

Os Evaporitos Marinhos são formados inicialmente pela evaporação da água do mar em salinas, lagoas e mares relictos, (Stewart, F. H; 1963).

Em várias ocasiões, desde o período Câmbrico em diante, a espessura e extensão de evaporitos, juntamente com as “*red beds*” (grandes extensões de rochas sedimentares, normalmente arenitos e siltitos, com a cor predominante vermelha devido à presença de óxidos de ferro), xistos, rochas carbonatadas e outros sedimentos, foram depositados em bacias e áreas de plataforma, parcialmente separadas do oceano por sedimentos clásticos, biogénicos, placas tectónicas ou soleiras, (Stewart, F. H; 1963).

Mais de 80 espécies minerais (excluindo material clástico) foram registadas em evaporitos marinhos, e a maioria destes são Cloretos, Sulfatos, Carbonatos e Boratos; Apenas cerca de 12 são os principais constituintes. Muitos são de origem secundária, (Stewart, F. H; 1963).

Os principais constituintes são provenientes da água do mar – Sódio, Magnésio, Cálcio, Potássio, Cloro, Enxofre, Carbono, Hidrogénio e Oxigénio, (Stewart, F. H; 1963).

Depois do Sódio, o Magnésio é o segundo catião presente em maior quantidade na água do mar (1 kg de água do mar contém cerca de 3.8g de Cloreto de Magnésio, 1.66g de Sulfato de Magnésio e 0.076g de Brometo de Magnésio; estes sais constituem cerca de 15% do total de sais da água do mar). A maior concentração deste catião encontra-se nas águas do Lago Elton, na Rússia. A água do Mar Morto contém cerca de 2,55% de Magnésio; calcula-se que a totalidade de Magnésio aí presente se eleve a 5,8 mil milhões de toneladas. A água dos oceanos está avaliada como tendo Cloreto de Magnésio superior a 24 milhões de toneladas (Baptista A. M; 1991).

Os processos de deposição primária dos evaporitos marinhos levam a camadas sucessivas que são ricas em Carbonatos de Cálcio e Magnésio, Sulfatos de cálcio, Cloreto de Sódio e, finalmente, Cloreto de Sódio com sais de Potássio e Magnésio. A variação lateral primária depende de fatores como distância da linha de costa, distância da conexão com o oceano e dos rios, profundidade de água, configuração do solo deposicional, taxas de subsidência e correntes térmicas. A repetição vertical da sequência está associada a inundações periódicas com água do mar ou água doce, mudanças de temperatura e outros fatores, (Stewart, F. H; 1963).

Os Evaporitos formam-se em áreas onde a água perdida pela evaporação excede ou é igual à fornecida pelas chuvas, rios e mar aberto. É necessário um clima árido, mas a temperatura não precisa de ser particularmente elevada; Os ventos de secagem são os agentes mais eficazes para garantir a rápida evaporação, (Stewart, F. H; 1963).

No caso concreto das Salinas e segundo Basto, E. F. P; (1920), em todas elas o funcionamento assenta no mesmo princípio. Trata-se do princípio das evaporações sucessivas. Enche-se de água do mar um reservatório de grandes dimensões; essa água passa por uma série de compartimentos onde sofre uma primeira evaporação, passando desta para outra série de compartimentos, onde sofre segunda evaporação e assim por diante, até que na última série de compartimentos (cristalizadores), a evaporação é acompanhada da formação de um depósito de sal marinho, geralmente Cloreto de Sódio. O número de séries de compartimentos onde a evaporação se realiza varia de ponto para

ponto. A água que reside nos cristalizadores das salinas no final da época de produção e da cristalização de Cloreto de Sódio e após extração do mesmo, torna-se rica em sais minerais e adquire a designação de *Água Mãe*, tal como já havia sido referido anteriormente, no capítulo 1, da presente dissertação. De entre os sais minerais constituintes na *Água Mãe*, o Cloreto de Sódio já se vai encontrar numa menor proporção, por já haver sido cristalizado e extraído previamente. Assim, outros sais minerais encontram-se presentes numa maior proporção. Esses sais podem cristalizar sob determinadas condições e temperatura.

Abaixo serão apresentados diagramas de estabilidade de minerais formados a partir de sais oceânicos. Espera-se obter cristais, a partir da *Água Mãe* em estudo na presente dissertação, cuja mineralogia se encontre discriminada nos diagramas de estabilidade.

Os diagramas referem-se ao sistema Mg-Na-K-Cl-SO₄-H₂O, em condições de saturação com respeito ao NaCl. Neste sistema há 33 pontos invariantes entre 0°C e 100°C com os quais quatro sais e a Halite coexistem em equilíbrio com a solução. A posição da maioria destes pontos foi determinada experimentalmente por Van't Hoff, D'Ans e outros pesquisadores em estudos anteriores, (Stewart, F. H; 1963). No contexto da presente dissertação não serão apresentados os 33 pontos, uma vez que só serão apresentados dois diagramas do sistema Mg-Na-K-Cl-SO₄-H₂O [Diagrama dos campos de estabilidade de sais oceânicos a 0°C, ver fig. 2.1 e Diagrama dos campos de estabilidade de sais oceânicos a 25°C, ver fig.2.2, uma vez que é apenas nestes dois que a Epsomite (MgSO₄.7H₂O) se encontra presente], com as respectivas tabelas. Em cada diagrama apresentado o ponto representante da água do mar (6.7 K₂, 70.5 Mg, 22.8 SO₄) é dado. As tabelas 2.1 e 2.2 (ver abaixo), baseadas em Borchert, estão de acordo com o equilíbrio no sistema a 0°C e 25°C. As letras presentes na coluna 2, das tabelas, correspondem às letras nos diagramas. As concentrações presentes nas tabelas são dadas de acordo com as unidades de Jänecke (1923), onde K₂+Mg+SO₄=100, e os diagramas correspondentes são apresentados para 2Na⁺ e H₂O, (Stewart, F. H; 1963).

| Saturation with respect to NaCl and | Point | K ₂ | Mg | SO ₄ | Na ₂ | H ₂ O |
|--|-----------------|----------------|------|-----------------|-----------------|------------------|
| Sylvite, mirabilite, picromerite..... | M | 18.9 | 59.8 | 21.3 | 52 | 1949 |
| Mirabilite, picromerite, epsomite..... | S | 11.9 | 63.4 | 24.7 | 35 | 1591 |
| Picromerite, epsomite, sylvite..... | R | 8.8 | 80.8 | 10.4 | 10.4 | 1405 |
| Epsomite, sylvite, carnallite..... | N | 5.8 | 88.5 | 5.7 | 8.9 | 1271 |
| Epsomite, carnallite, bischofite..... | O | .8 | 96.2 | 3.0 | .7 | 955 |
| Mirabilite, epsomite..... | Z | | 75.6 | 24.4 | 51.5 | 2040 |
| Epsomite, bischofite..... | H | | 96.3 | 3.7 | .3 | 984 |
| Bischofite, carnallite..... | L | .6 | 99.4 | | .8 | 1003 |
| Carnallite, sylvite..... | D | 5.2 | 94.8 | | 5.6 | 1396 |
| Sylvite, mirabilite..... | F | 77.9 | | 22.1 | 302 | 5900 |
| Mirabilite..... | SO ₄ | | | 100 | 2550 | 45500 |
| Bischofite..... | Mg | | 100 | | .8 | 1002 |
| Sylvite..... | K ₂ | 100 | | | 395 | 8080 |

Tabela 2.1: Equilíbrio no Sistema Mg-Na-K-Cl-SO₄-H₂O a 0°C (Unidades de Jänecke (1923), onde K₂+Mg+SO₄=100). Tabela retirada de (Stewart, F. H; 1963).

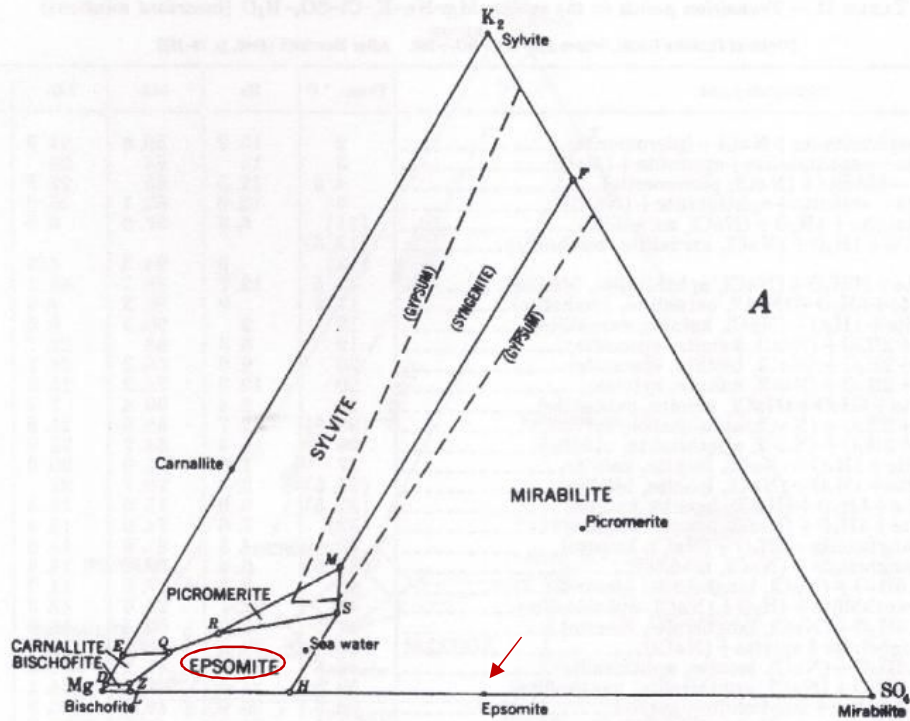


Fig. 2.1- Diagrama A a 0°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart, F. H; 1963).

A 0°C, os campos de estabilidade dos sais de cálcio são apenas parcialmente mostrados. O Gesso e a Singenite têm grandes campos; a Anidrite possui um pequeno campo perto do canto do Mg (não mostrado); e a Polihalite pode ter um pequeno campo na região Picromerite-Epsomite (Stewart, F. H; 1963). A presença do círculo e da seta demonstram a localização do campo de estabilidade da Epsomite.

| Saturation with respect to NaCl and | Point | K ₂ | Mg | SO ₄ | Na ₂ | H ₂ O | Vapor pressure (mm) |
|--|-----------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|------------------|---------------------|
| Sylvite, apthitalite, picromerite..... | M | 22.3 | 55.7 | 22.0 | 36.1 | 1571 | 15.9 |
| Sylvite, picromerite, leonite..... | N | 20.2 | 58.6 | 21.2 | 28.3 | 1461 | 15.7 |
| Sylvite, leonite, kainite..... | P | 10.9 | 72.2 | 16.9 | 11.4 | 1178 | 13.4 |
| Sylvite, carnallite, kainite..... | Q | 7.5 | 86.4 | 6.1 | 4.0 | 1178 | 12.4 |
| Thenardite, apthitalite, blödite..... | S | 17.8 | 34.4 | 47.8 | 138.4 | 2175 | 16.6 |
| Apthitalite, blödite, picromerite..... | T | 17.0 | 53.2 | 29.8 | 44.3 | 1612 | 16.1 |
| Blödite, picromerite, leonite..... | U | 15.2 | 56.9 | 27.9 | 32.4 | 1400 | 15.7 |
| Blödite, leonite, epsomite..... | V | 8.4 | 69.1 | 22.5 | 10.8 | 1100 | 14.5 |
| Leonite, epsomite, kainite..... | W | 7.6 | 70.8 | 21.6 | 9.8 | 1100 | 13.4 |
| Epsomite, kainite, hexahydrate..... | X | 6.8 | 76.6 | 16.6 | 5.5 | 1038 | 12.2 |
| Kainite, hexahydrate, kieserite..... | Y | 3.1 | 87.2 | 9.7 | 2.4 | 974 | 10.8 |
| Kainite, kieserite, carnallite..... | R | 2.4 | 89.9 | 7.7 | 1.6 | 962 | 9.5 |
| Kieserite, carnallite, bischofite..... | Z | .8 | 94.4 | 4.8 | .5 | 879 | 7.4 |
| Thenardite, blödite..... | H | ----- | 46.8 | 53.2 | 143.4 | 2922 | 17.1 |
| Blödite, epsomite..... | I | ----- | 78.3 | 21.7 | 15.8 | 1260 | 17 |
| Epsomite, hexahydrate..... | J | ----- | 87.0 | 13.0 | 4.6 | 1098 | 12.2 |
| Hexahydrate, kieserite..... | K | ----- | 90.9 | 9.1 | 1.6 | 1000 | 10.8 |
| Kieserite, bischofite..... | L | ----- | 95.5 | 4.5 | .9 | 894 | 7.5 |
| Bischofite, carnallite..... | D | ----- | 99.1 | ----- | .5 | 956 | 7.5 |
| Carnallite, sylvite..... | E | 7.1 | 92.9 | ----- | 4.8 | 1297 | 12.7 |
| Sylvite, apthitalite..... | F | 82 | ----- | 18 | 199 | 4100 | 16.84 |
| Apthitalite, thenardite..... | G | 40.6 | ----- | 59.4 | 239.4 | 4100 | 17.0 |
| Thenardite..... | SO ₄ | ----- | 100 | ----- | .6 | 954 | 7.63 |
| Sylvite..... | K ₂ | 100 | ----- | ----- | 234 | 5080 | 16.84 |

Tabela 2.2: Equilíbrio no Sistema Mg-Na-K-Cl-SO₄-H₂O a 25°C (Unidades de Jänecke (1923), onde K₂+Mg+SO₄=100). Tabela retirada de (Stewart, F. H; 1963).

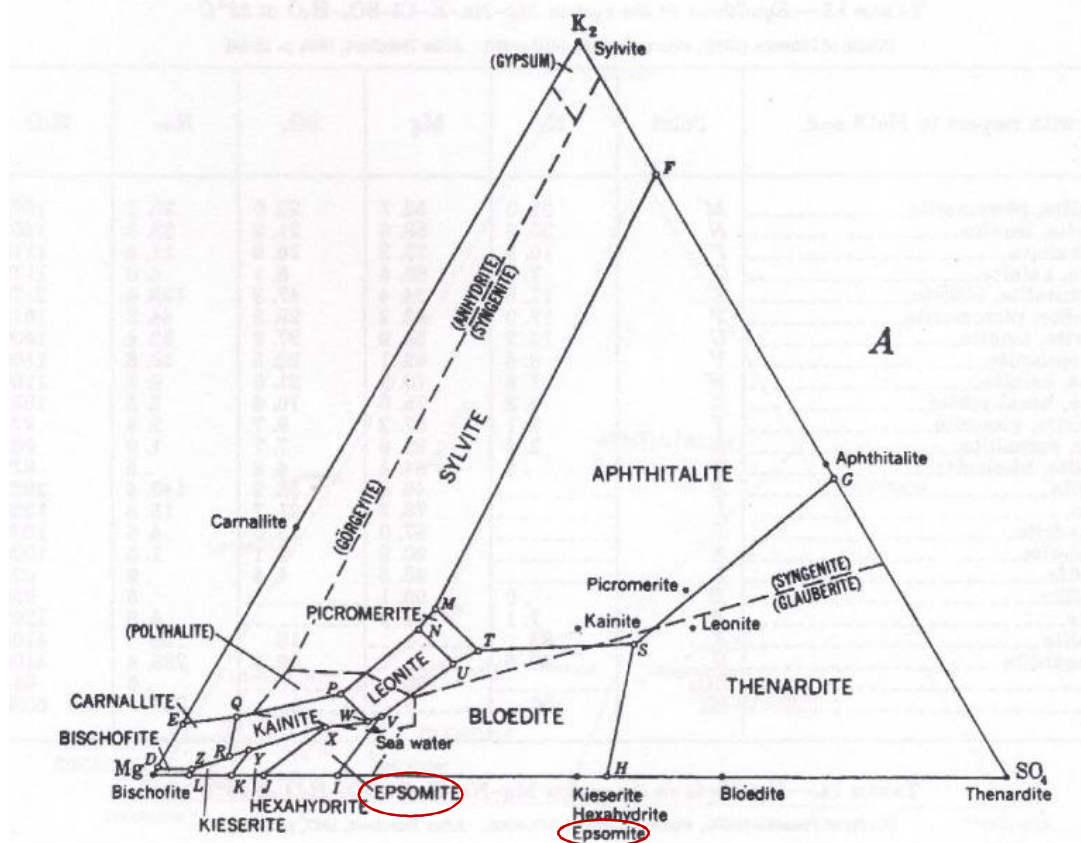


Fig. 2.2- Diagrama A a 25°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart, F. H; 1963).

A 25°C, a Glauberite tornou-se maior; os campos de Singenite e Anidrite são maiores, e o do Gesso é muito menor. O ponto de água do mar está dentro do campo da Polihalite, que é bastante pequeno, (Stewart, F. H; 1963). A presença do círculo demonstra a localização dos campos de estabilidade da Epsomite.

Wolmann & Voigt (2010) fazem uma abordagem mais recente à cristalização de sais em águas provenientes de salinas e, consoante os seus estudos e resultados de procedimentos experimentais, completaram o Diagrama da dependência da temperatura da fração molar de $MgSO_4$ da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O , ver fig. 2.3. Com a visualização atenta desse Diagrama podem aferir-se os campos de estabilidade, a nível de temperatura, em Graus Celsius (após conversão), da Epsomite (1.85° a 50°C), Hexahidrite (50°C a 66.85°C) e Kieserite (66.85°C a 106.85°C), tratando-se todos eles de Sulfatos de Magnésio Hidratados e, portanto, de interesse para o estudo da presente dissertação, embora o maior foco seja no primeiro (Epsomite).

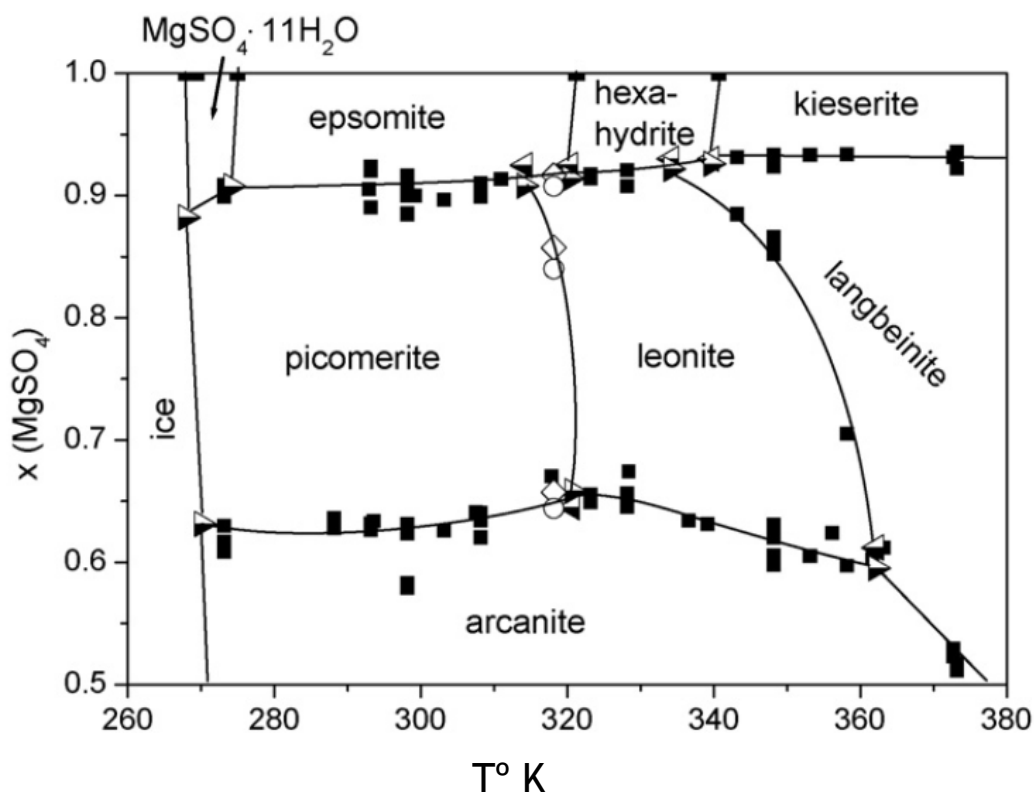


Fig. 2.3 - Diagrama demonstrando a dependência da temperatura da fração molar de $MgSO_4$ da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O ; (\diamond) estudo a 318 K; outros estudos (o) em 318 K; (\blacktriangleright) e (\blacktriangleleft) ponto triplo de sal, e (\blacksquare). Imagem retirada de Wolmann & Voigt (2010).

2.2.- Marco Histórico do Magnésio e origem do “Epsom Salt”

A relação entre o Magnésio e a saúde tem vindo a ser reconhecida há 400 anos e muito antes de o Magnésio ser sequer identificado como um elemento (Adel, A. A. *et al*; 2013).

O Verão Inglês de 1618 foi excepcionalmente quente e seco. Um agricultor de nome Henry Wicker em Epsom, uma pequena cidade pertencente ao condado de Surrey, em Inglaterra, fez alguns furos na sua quinta para obter água para satisfazer as necessidades do seu gado bovino. Os seus animais, embora cheios de sede, recusavam-se a beber tal água. No entanto, Henry Wicker apercebeu-se que essa água tinha a capacidade de curar rapidamente arranhões, feridas e erupções cutâneas, tanto em animais como humanos. Testada por outros, a fama desta água espalhou-se de boca em boca. Desse modo, os Londrinos reuniram-se em Epsom, tornando-se esta numa pequena cidade com spa, sobressaindo em relação a outras mais conhecidas até então, como por exemplo Tunbridge Wells, situada na parte oeste de Kent, Inglaterra, pelas suas águas e sal (Adel, A. A. *et al*; 2013).

Nehemiah Grew, médico e botânico, com elevada experiência em Londres, apercebeu-se que o sal existente naquelas águas de Epsom tinha um efeito laxante. Esta descoberta foi patenteada como um sal purgante e foi implantada uma fábrica em Londres para mercado mundial. Na Inglaterra este sal foi e ainda é conhecido como “Epsom salt”

e na Europa Continental como “*Salt Anglicum*”. Mais tarde, no século XVII e daí em diante, o “*Epsom salt*” foi um dos mais populares medicamentos. As pessoas que o usavam não sabiam exatamente porque era tão benéfico, mas percebiam que de certa forma, era bom para a saúde e promovia longevidade (Adel, A. A. *et al*; 2013).

Hoje em dia, é surpreendente saber que existe desde 1993 no Reino Unido o “*Epsom Salt Council*”, cujos membros estão bastante satisfeitos com os benefícios do “*Epsom salt*”. Atualmente, estão descritas 13 maneiras maravilhosas para o uso do “*Epsom salt*” pelo “*Epsom Salt Council*” (Adel, A. A. *et al*; 2013). “*Epsom salt*” é Sulfato de Magnésio Hepta Hidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), ou seja, Epsomite, na sua forma cristalina.

Em 1755, o químico Escocês Joseph Black em Edimburgo identificou o Magnésio como um elemento, e o químico Inglês Sir. Humphry Davy foi o primeiro a isolar Magnésio através de eletrólise em 1808 e sugeriu o nome “magnium” (usando o nome do sufixo “ium” como no caso de “sodium”, “potassium”, etc.). O nome Magnésio foi subsequentemente usado, derivando do distrito Grego de “Magnesio” na Tessália (nordeste da Grécia), onde o Carbonato de Magnésio (Magnesio Alba) era abundante (Adel, A. A. *et al*; 2013).

Nos anos 30 do século XX, o grupo Americano de MacCollum e Greenberg provou definitivamente o carácter fundamental do Magnésio em campos como: desenvolvimento, reprodução e aparelho neuromuscular do rato (Pereira, T. G; 1990). A partir daí começaram a ser feitos estudos dos efeitos do Magnésio noutras espécies, incluindo o Homem, que se mantêm até à atualidade, na busca constante de atualização científica e relevância do Magnésio na saúde.

2.3. - Distribuição do Magnésio no corpo humano e sua Homeostasia

O catião Magnésio é o 4º mais abundante no corpo humano, depois do Cálcio, Potássio e Sódio e o 2º mais abundante a nível intracelular, nos humanos. A quantidade total de Magnésio num adulto é de aproximadamente 21g a 28g. Do que está contido no corpo humano, a maioria do ião Magnésio encontra-se no compartimento intracelular (99%) e o restante 1% encontra-se presente nos fluidos extracelulares (Tzanakis, I. P. & Oreopoulos, D. G; 2013). A distribuição do Magnésio é predominantemente intracelular, tal como já havia sido referido anteriormente, estando presente nos tecidos moles e ósseos, ver fig. 2.4 abaixo.

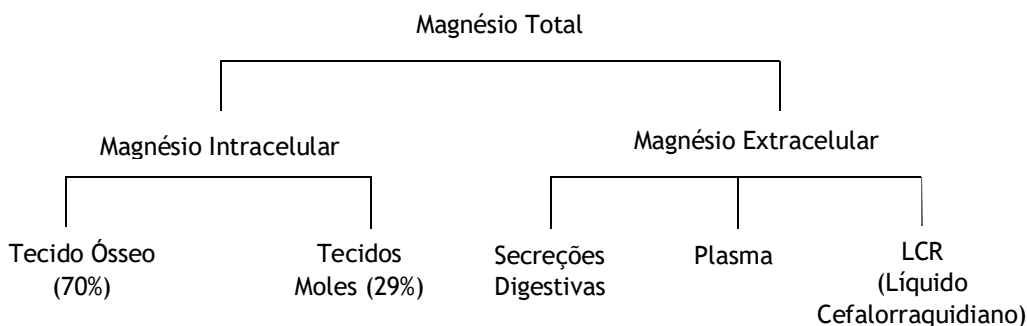


Fig. 2.4 - Fluxograma da Distribuição de Magnésio Intracelular e Extracelular; Adaptado de (Domingues, M.M;1991).

Segundo Domingues, M.M. (1991), tanto o Magnésio ósseo como o dos tecidos moles é mobilizável e constitui uma reserva que o organismo pode utilizar em caso de carência.

Para a determinação do Magnésio intracelular, são usados, com frequência, os músculos e os eritrócitos. As concentrações de Magnésio noutros órgãos são determinadas por biópsia ou através de peças de necrópsia. O miocárdio do ventrículo esquerdo é, particularmente, rico em Magnésio acontecendo o mesmo com o cólon e a massa cinzenta do cérebro. Os leucócitos, carregados de enzimas dependentes do Magnésio, são muito ricos neste catião, assim como as plaquetas sanguíneas. Há uma relação entre o conteúdo de Magnésio eritrocitário e o valor da hemoglobina. O conteúdo em Magnésio nos eritrócitos, em idade adulta, é, aproximadamente, três vezes superior ao do plasma. Pode ver-se, na tabela 2.3 abaixo, a taxa de Magnésio nos órgãos humanos em (mmol/l ou mmol/kg), (Domingues, M.M;1991).

| Órgãos | Teor em Magnésio (mmol/l ou mmol/kg) |
|---------------------|--------------------------------------|
| Plasma | 0.87 |
| Eritrócitos | 2.35 |
| Cérebro | 6.99 |
| Estômago, Intestino | 6.17 |
| Fígado | 7.89 |
| Pulmão | 6.48 |
| Rim | 8.63 |
| Coração | 8.82 |
| Músculo | 8.81 |
| Ossos | 40.00 |

Tabela 2.3 - Tabela com a taxa de Magnésio nos órgãos humanos; Tabela retirada de (Domingues, M.M;1991).

No estudo do Magnésio extracelular, doseia-se, frequentemente, o Magnésio do Líquido Cefalorraquidiano (LCR) e do plasma. Este último reparte-se em diferentes frações: 32% está ligado a proteínas não sendo ultrafiltrável; 55% está ionizado e é livre; 13% existe sob a forma de complexo com o fósforo, ácido cítrico, etc. As duas últimas frações já são ultrafiltráveis. No espaço extracelular, todos os líquidos biológicos contêm Magnésio. No Líquido Cefalorraquidiano (LCR), a concentração do Magnésio é cerca de 40% mais elevada do que no sangue. Apenas 15% do Magnésio do Líquido Cefalorraquidiano (LCR) se encontra ligado às proteínas. Outros líquidos biológicos (linfa, saliva, líquido peritoneal) contêm Magnésio em concentrações ligeiramente inferiores às do plasma, (Domingues, M.M;1991).

O Magnésio também é doseável no líquido amniótico, no suco gástrico e no suco intestinal de 10 a 40 mg/l, (Domingues, M.M;1991).

As concentrações de Magnésio na urina variam de forma relevante, contrastando com a estabilidade do Magnésio plasmático. Isso depende de numerosos fatores: Magnésio ingerido, ração alimentar, equilíbrio neuro-hormonal, exercício físico, clima, etc. No adulto a excreção urinária varia de 60 a 300 mg/dia, (Domingues, M.M;1991).

A homeostasia do Magnésio depende do seu balanço. Este por sua vez depende da sua ingestão, absorção, armazenamento, transporte e excreção, ver figura 2.5. O Magnésio ingerido é veiculado pelos alimentos, água e suplementação alimentar. Os alimentos de origem vegetal em grandes quantidades e a ingestão de água rica em Magnésio fornecem quantidades necessárias para o bom equilíbrio homeostático do

Magnésio. Após a degradação dos seus sais, o Magnésio é, sobretudo, absorvido no intestino delgado. A absorção de Magnésio e da água estão relacionadas. A absorção varia na razão inversa da velocidade do trânsito intestinal. Como já havia sido referido anteriormente, o Magnésio do organismo humano armazena-se sobretudo no setor intracelular, sendo que num indivíduo adulto, há cerca de 21 a 28 g de Magnésio. Assim, o Magnésio de reserva é essencialmente ósseo e corresponde a cerca de metade (50 a 60%) do Magnésio intracelular. Os músculos e outros órgãos (sistema nervoso central, fígado, pâncreas, rim, etc.) repartem/transportam entre si o restante. Só cerca de 1% permanece no espaço extracelular. Relativamente à excreção do Magnésio, a mesma é efetuada através das fezes, da urina e do suor, sendo através da excreção urinária a forma principal de eliminação do Magnésio, (Domingues, M.M;1991).

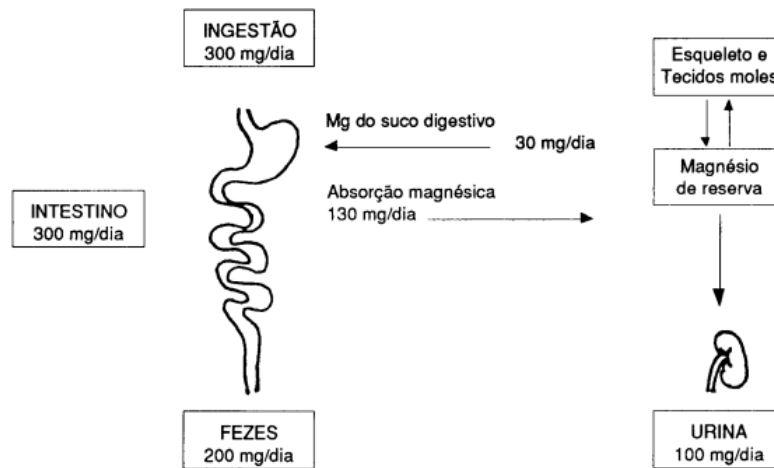


Fig. 2.5 - Homeostasia do Magnésio no Homem. Imagem retirada de (Domingues, M.M;1991).

2.4. - Benefícios do Magnésio e do Sulfato de Magnésio na saúde humana

Segundo Domingues, M.M (1991), o Magnésio é um elemento necessário na ativação de mais de 300 enzimas e está implicado na regulação de:

- Permeabilidade celular;
- Excitabilidade neuromuscular;
- Sistemas de produção e de transporte de energia.

É também necessário e fundamental, segundo Bendich, A; (2013):

- No transporte da glicose entre membranas;
- Na oxidação da glicose;
- Na troca de energia;
- Na atividade da insulina.

A propósito do último item, a ingestão alta de Magnésio reduz a resistência à insulina na Diabetes tipo 2, diminuindo, portanto, os marcadores de resistência à insulina. Assim, é sugerido que a ingestão ideal de Magnésio para pessoas com esta doença deva ser maior do que a ingestão diária recomendada, (Watson, R. R. *et al*; 2013). Segundo Mahale N. *et al*. (2014), a ingestão mais elevada em Magnésio pode resultar também numa melhor

atividade da Tirosina-Kinase (proteína com funções enzimáticas) ao nível dos recetores de Insulina, com o aumento da ação hormonal e a diminuição da Insulinorresistência, para a qual há marcadores mensuráveis, quer por Modelos de Análise Homeostática (HOMA) quer por índices quantitativos de verificação da sensibilidade à Insulina (QUICKI). Aparentemente, os níveis mais altos de Magnésio correlacionam-se com níveis mais baixos de Insulina no sangue e com a diminuição da resistência à Insulina (HOMA-IR), assim como com o aumento da Sensibilidade à Insulina (QUICKI). Assim sendo, estes argumentos vêm mais uma vez apoiar que a ingestão alta de Magnésio é fundamental para fomentar a diminuição da resistência à Insulina e, portanto, benéfica para pessoas com Diabetes tipo 2, tal como já havia sido referido anteriormente.

A hipertensão, os níveis de colesterol, e as doenças cardiovasculares são também alterados positivamente pela promoção na saúde de ingestões elevadas de Magnésio, (Watson R. R. et al; 2013). O Magnésio consegue também ter um impacto positivo na prevenção de arritmias cardíacas, enfarte do miocárdio e insuficiência cardíaca. Para além disso e segundo Shechter, M. & Shechter, A. (2013), o Magnésio tem efeitos protetores em doenças de coração, entre os quais se destacam alguns exemplos:

- Anticoagulante;
- Vasodilatação coronária e sistémica;
- Melhoria da duração do exercício físico e do desempenho cardíaco;
- Melhoria da qualidade de vida;
- Inibição da vulnerabilidade aos radicais livres de oxigénio.

Segundo NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*, o Magnésio ajuda a regular diversas reações bioquímicas no corpo, incluindo como exemplos:

- Síntese Protéica;
- Função Muscular e Nervosa;
- Controlo da glicose no sangue;
- Regulação da pressão do sangue.

Para além do atrás exposto, o Magnésio contribui também para o desenvolvimento estrutural dos ossos, para o aumento da densidade mineral óssea e acredita-se que pode inclusive prevenir e ajudar no tratamento da Osteoporose. No entanto são ainda necessários mais estudos que comprovem e elucidem, inequivocamente, a eficácia do Magnésio na prevenção e tratamento daquela doença. É usado também na síntese de DNA (Ácido Desoxirribonucléico) e RNA (Ácido Ribonucléico). O Magnésio também assume um papel preponderante no transporte ativo de cálcio e potássio através das membranas celulares, sendo este último processo importante para a condução dos impulsos nervosos e estabilização do ritmo cardíaco. Para além disso e segundo Kazaks, A. (2013), as interações do Magnésio com o cálcio e a sua influência nas propriedades das membranas celulares são provavelmente responsáveis pela broncodilatação e efeitos anti-inflamatórios no caso de pessoas asmáticas. Segundo ainda Kazaks, A. (2013), dados clínicos demonstram inclusivamente que a administração, de forma intravenosa, de Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$) tem a função de relaxante muscular durante o Broncoespasmo.

O Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$) é uma substância escolhida para o tratamento de Pré-Eclâmpsia grave, prevenção de Eclâmpsia e de convulsões eclâmpicas recorrentes. Tem sido igualmente utilizado como um agente Tocolítico para a prevenção de nascimento prematuro. O nível normal de Magnésio sérico materno é de 2.1 ± 0.3 mg/dl. A administração materna de doses padrão de Sulfato de Magnésio (6g carregam então 2-3 g/h) para Pré-Eclâmpsia ou Tocólise prematura resultam em níveis 4.8 - 8.4 mg/dl. Tem-se verificado que o Magnésio atravessa facilmente a placenta. Os níveis fetais e maternos correlacionam-se e pensa-se que o equilíbrio ocorre no espaço de duas horas. Hallak mostrou que os níveis séricos do feto aumentam no espaço de uma hora enquanto o líquido amniótico flui em três horas após administração de Magnésio materno intravenoso. Dados epidemiológicos sugerem que a administração maternal de $MgSO_4$ pode diminuir o risco de paralisia cerebral e hemorragia intraventricular em recém-nascidos sobreviventes. Nelson e Grether relataram um risco de diminuição de paralisia cerebral com a terapia de Magnésio em neonatos com peso inferior a 1.5 kg no nascimento com acompanhamento até os três anos de idade, (Eshkoli T. *et al*; 2013).

Segundo Eshkoli T. *et al*; (2013), o Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$) pode ser um anticonvulsivante. Apesar do mecanismo da ação de $MgSO_4$ como um agente anticonvulsivante na Pré-Eclâmpsia/Eclâmpsia ainda não estar claramente estudado, alguns mecanismos possíveis, incluindo vasodilatação da vasculatura cerebral, inibição da agregação plaquetária, proteção de células endoteliais contra danos causados por radicais livres, têm sido propostos.

Segundo Eshkoli T. *et al*; (2013), o Sulfato de Magnésio pode também ter um efeito de Neuroprotetor. O mecanismo exato dos potenciais efeitos neuroprotetores de $MgSO_4$ permanece obscuro. No que diz respeito ao uso de Sulfato de Magnésio para a prevenção e tratamento de Eclâmpsia, há evidências de um potencial efeito anticonvulsivo central. Contudo, Belfort descobriu que o Magnésio vasodilata vasos cerebrais de diâmetro menor. Isto pode ser igualmente importante devido à baixa tolerância do cérebro do recém-nascido à Hipoperfusão. O Magnésio pode prevenir lesões e melhorar o resultado neonatal através da sua ação em vasos placentários. Três possíveis mecanismos de ação têm sido postulados: (1) O Magnésio pode dilatar as artérias espirais da mesma forma que vasodilata vasos cerebrais de menor diâmetro. (2) O Magnésio pode estabilizar a pressão vascular e, assim, diminuir a lesão endotelial. (3) O Magnésio pode proteger contra o dano mediado pela pró-inflamação através da redução de citocinas e síntese de toxinas bacterianas. A terapia de Sulfato de Magnésio pré-natal administrada a mulheres em risco de nascimento prematuro reduziu substancialmente o risco de paralisia cerebral nos seus filhos. Nenhum efeito estatisticamente significativo da terapia pré-natal de Sulfato de Magnésio foi detetado na mortalidade pediátrica ou em outras deficiências neurológicas nos primeiros anos de vida.

Segundo Eshkoli T. *et al*; (2013), o Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$) também pode ter o efeito Tocolítico (tipo de fármaco utilizado para suprimir o trabalho de parto prematuro), tal como já havia sido referido anteriormente. O Sulfato de Magnésio tem mostrado ter eficácia semelhante à Ritodrina (medicamento com efeito de prevenção e inibição de parto prematuro). Contudo, a combinação do Sulfato de Magnésio e Ritodrina pode levar a efeitos colaterais maternos perigosos, como por exemplo, dor torácica. O Sulfato de Magnésio pode ser um Tocolítico eficaz, mas pode exigir uma concentração intolerável de Magnésio para ser eficiente. Parece que não existem provas suficientes para mostrar qualquer diferença entre a terapia de manutenção de Magnésio quer com placebo quer

com a ausência de tratamento, ou terapias alternativas [Ritodrina ou Terbutalina (fármaco também com efeito de prevenção de parto prematuro)] na prevenção de nascimento prematuro após um episódio de trabalho de parto prematuro ameaçado.

2.5.- O Magnésio como matéria-prima para farmácia e medicina

No âmbito da indústria farmacêutica e da medicina, o Magnésio é usado e disponibilizado como medicamento e/ou suplemento alimentar. Embora existam vários alimentos ricos em Magnésio, muitas vezes há a necessidade de toma-lo como suplemento diário, não só para ajudar a repor as doses diárias recomendadas como também a ajudar a tratar patologias associadas à carência de Magnésio, ou até mesmo intervir no alívio de sintomas e no processo de cura de outras doenças. Segundo Bendich, A; (2013) há estudos recentes que indicam que adultos com asma ligeira a moderada devem estar a efetuar uma ingestão inadequada de Magnésio. Assim sendo, a ingestão de suplementação de Magnésio seria uma opção benéfica para eles. Segundo Watson R. R. *et al*; (2013), há também pesquisas recentes efetuadas que provam que a suplementação com Magnésio em indivíduos com excesso de peso faz descer os marcadores de insulina conduzindo inclusivamente a mudanças nos genes relacionadas com o metabolismo e inflamação. O Magnésio, administrado como medicação Intravenosa, também é bastante benéfico e é aplicado no tratamento de lesões cerebrais agudas, segundo Bendich, A; (2013).

É prudente reconhecer também alguns dos sintomas que indicam carência de Magnésio, tais como a perda de apetite, náuseas, vômitos, cansaço e fraqueza. As pessoas carentes de Magnésio podem sentir também dormência, sensação de “formigueiro”, contrações musculares e cólicas, ritmos cardíacos anormais, e espasmos coronários. Uma suplementação de Magnésio apropriada nestes casos ajudaria bastante a melhorar os sintomas, (Duffine A. E. & Volpe S.L; 2013).

Uma dieta adequada na ingestão de Magnésio (variando entre 310 mg/dia até 420 mg/dia, em média, para adultos saudáveis) é fundamental para a homeostasia do Magnésio e uma ótima saúde, (Liu S. & Chacko S. A; 2013).

Segundo NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*, as recomendações para ingestão de Magnésio são provenientes da Ingestão Dietética de Referência (DRIs) desenvolvida pela “*Food and Nutrition Board*” (FNB) no Instituto de Medicina, da Academia Nacional de Ciências, situada nos E.U.A. A Ingestão Dietética de Referência (DRI) é o termo geral para um conjunto de valores de referência utilizados para planear e avaliar a ingestão de nutrientes de pessoas saudáveis. Estes valores, que variam segundo a idade e sexo, incluem:

- Ingestão Diária Recomendada: nível diário médio de ingestão suficiente para satisfazer os requisitos nutricionais de aproximadamente todos (97%-98%) os indivíduos saudáveis;
- Ingestão Adequada: Estabelecida quando a evidência é insuficiente para desenvolver a Ingestão Diária Recomendada e é definido um nível assumido para garantir adequação nutricional;
- Requisito Médio Estimado: Nível diário médio de ingestão estimado para satisfazer os requisitos de 50% de indivíduos saudáveis. É normalmente

usado para avaliar a adequação da ingestão de nutrientes em grupos populacionais, mas não em indivíduos;

- Nível de Ingestão Superior Tolerável: Ingestão máxima diária improvável de causar efeitos adversos na saúde.

A Tabela 2.4 faz uma lista da Ingestão Diária Recomendada relativamente ao Magnésio. Para crianças até 12 meses, a “*Food Nutrition Board*” (FNB) estabeleceu uma Ingestão Adequada para o Magnésio que é equivalente à ingestão média de Magnésio em crianças saudáveis, a serem amamentadas, com alimentos sólidos adicionados para idades de 7 a 12 meses.

| Idade | Sexo Masculino | Sexo Feminino | Gravidez | Lactação |
|----------------------------|----------------|---------------|----------|----------|
| Nascimento até aos 6 meses | 30 mg * | 30 mg * | | |
| 7 - 12 meses | 75 mg * | 75 mg * | | |
| 1 - 3 anos | 80 mg | 80 mg | | |
| 4 - 8 anos | 130 mg | 130 mg | | |
| 9 - 13 anos | 240 mg | 240 mg | | |
| 14 - 18 anos | 410 mg | 360 mg | 400 mg | 360 mg |
| 19 - 30 anos | 400 mg | 310 mg | 350 mg | 310 mg |
| 31 - 50 anos | 420 mg | 320 mg | 360 mg | 320 mg |
| 51 ou + anos | 420 mg | 320 mg | | |

Tabela 2.4 - Dose Diária Recomendada para o Magnésio (Fonte: NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*).

* Ingestão Adequada

Segundo NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*, o Magnésio é um ingrediente primário em alguns laxantes. “*Phillips’ Milk of Magnesia®*”, fornece 500 mg de Magnésio elementar (como Hidróxido de Magnésio) por colher de sopa; Na bula é recomendado tomar até 4 colheres de sopa por dia para adolescentes e adultos. (Embora tal dose de Magnésio esteja bem acima do nível superior seguro, parte do Magnésio não é absorvido por causa do efeito laxante da medicação). O Magnésio também está incluído em alguns remédios para azia e dor de estômago devido à indigestão ácida. “*Extra-Strength Rolaids®*”, por exemplo, fornece 55 mg de Magnésio elementar (como Hidróxido de Magnésio), por comprimido.

A absorção do Magnésio de diferentes tipos de suplementos varia. Quando o Magnésio se encontra de uma determinada forma que permita que se dissolva bem no líquido, é muito melhor absorvido no intestino do que o que se encontra de uma forma menos solúvel. Pequenos estudos descobriram que o Magnésio, nas formas de aspartato, citrato, lactato e cloreto, é melhor absorvido e mais biodisponível do que o Óxido de Magnésio e o Sulfato de Magnésio. Um estudo descobriu que doses muito elevadas de zinco em suplementos (142 mg/dia) podem interferir com a absorção de Magnésio e interromper o equilíbrio de Magnésio no corpo, segundo a fonte: NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*.

Segundo ainda NIH (*National Institutes of Health*) - *Office of Dietary Supplements*, há que ter em atenção que há vários tipos de medicamentos com o potencial de interagir

com os suplementos de Magnésio ou afetar o estado de Magnésio. Alguns exemplos podem ver-se abaixo. As pessoas que tomam estes e outros medicamentos regularmente devem discutir as suas ingestões de Magnésio com os seus profissionais de saúde.

- **Exemplo 1: Bisfosfonatos** (Grupo de medicamentos que ajuda a evitar que certos cancros afetem os ossos. Os Bisfosfonatos intervêm, portanto, ao evitar fraturas e a diminuir o risco de dor óssea que poderiam advir como consequência do cancro). Os suplementos ou medicamentos ricos em Magnésio podem diminuir a absorção de Bisfosfonatos orais, como o “*Fosamax®*”, usado para tratar a Osteoporose. O uso de suplementos ou medicamentos ricos em Magnésio e os Bisfosfonatos orais devem ser separados por pelo menos 2 horas.
- **Exemplo 2: Antibióticos.** O Magnésio pode formar complexos insolúveis com Tetraciclina, como Demeclociclina (*Declomycin®*) e Doxiciclina (*Vibramycin®*), bem como antibióticos de Quinolona, como Ciprofloxacina (*Cipro®*) e Levofloxacina (*Levaquin®*). Estes antibióticos devem ser tomados pelo menos 2 horas antes ou 4 a 6 horas após um suplemento que contenha Magnésio.
- **Exemplo 3: Diuréticos.** O tratamento crónico com certos diuréticos como Furosemida (*Lasix®*) e Bumetanida (*Bumex®*), e diuréticos Tiazídicos (grupo de fármacos diuréticos, que atuam no rim, aumentando o volume e diminuindo a concentração da urina), como Hidroclorotiazida (*Aquazide H®*) e Ácido Etacrínico (*Edecrin®*), podem aumentar a perda de Magnésio na urina e conduzir à depleção de Magnésio. Em contraste, os diuréticos poupadores de potássio, como Amilorida (*Midamor®*) e Espironolactona (*Aldactone®*), reduzem a excreção de Magnésio.

3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO, GEOLÓGICO E ATIVIDADE DAS SALINAS DA CIDADE DE AVEIRO

3.1- Enquadramento Geográfico

Do ponto de vista Geográfico, a cidade de Aveiro situa-se na zona litoral noroeste da região centro de Portugal. Segundo Amaral, J.P; (2013), a cidade está compreendida, a norte e a sul, respetivamente, pelos paralelos $40^{\circ}53'N$ e $40^{\circ}32'N$ e delimitada pelos meridianos $8^{\circ}47'O$ e $8^{\circ}30'O$, sendo que a oeste é limitada pelo oceano Atlântico, ver figura 3.1. Esta cidade, pertence à sub-região do Baixo Vouga, e é sede de um município com cerca de 78 450 habitantes, subdividido em 10 freguesias, de entre as quais: Glória, de onde foram recolhidas as amostras investigadas na presente dissertação.

A cidade de Aveiro, mais concretamente os locais da amostragem, em estudo, da presente dissertação, situam-se na Bacia Sedimentar de Aveiro, ver localização geográfica nas figuras 3.1 e 3.2. A imagem 3.2 apresenta uma perspetiva mais ampliada da Bacia Sedimentar de Aveiro. Esta bacia corresponde essencialmente à atual parte terminal da Bacia hidrográfica do rio Vouga, onde nela se inclui o sistema lagunar designado, embora impropriamente, por “Ria de Aveiro”, (Rocha, F.J; 1993). A Ria de Aveiro faz a ligação entre a parte terminal das principais linhas de água e o mar, (Amaral, J.P; 2013).



Fig. 3.1 - Localização geográfica da cidade de Aveiro com a delimitação da área correspondente à Bacia Sedimentar de Aveiro. Imagem adaptada de (Amaral, J.P; 2013).

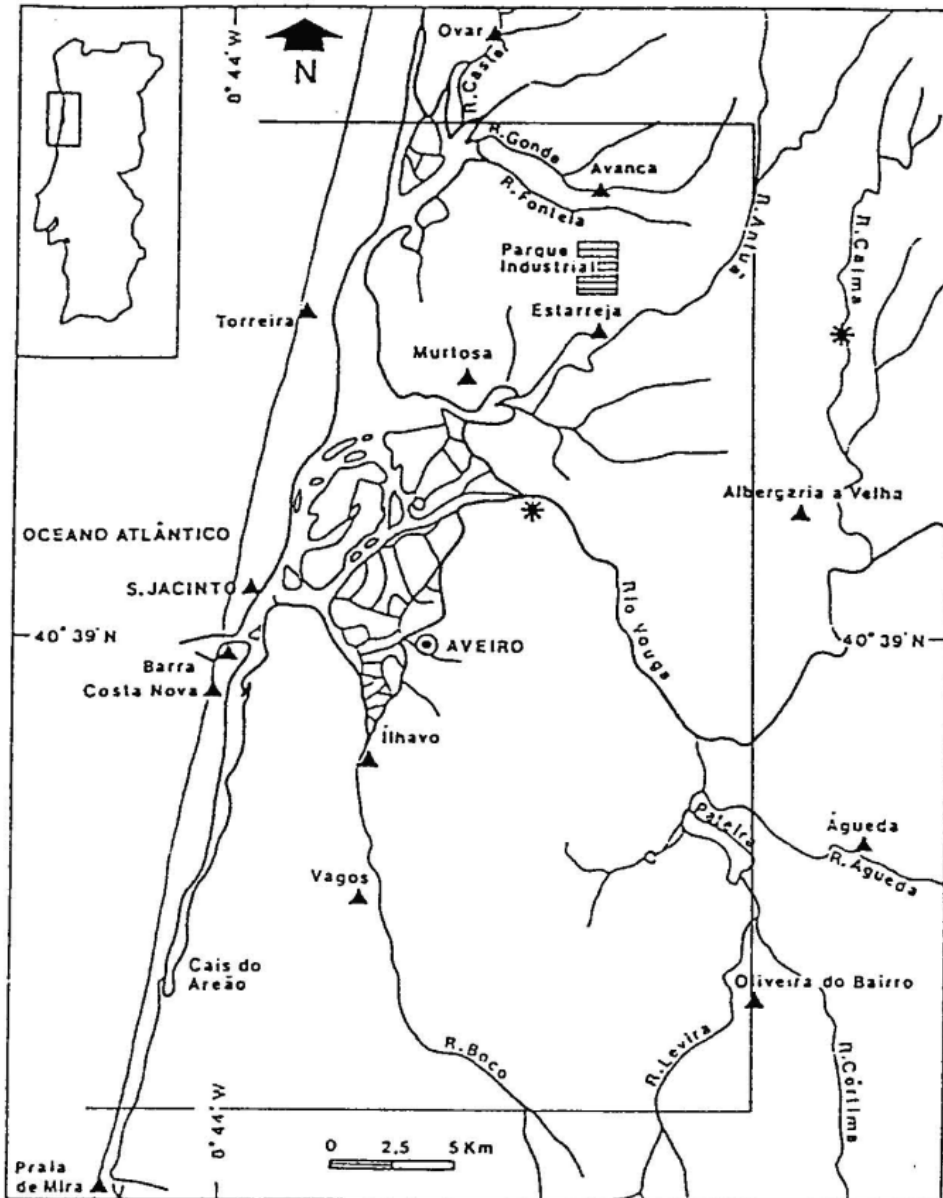


Fig. 3.2- Localização Geográfica ampliada da Bacia Sedimentar de Aveiro. Imagem retirada de (Rocha, F.J; 1993).

3.1.1. - Geomorfologia

Do ponto de vista Geomorfológico e segundo a Notícia Explicativa da Carta Geológica 16-A (Teixeira, C. & Zbyszewski, G.;1976), uma vez que a área estudada é abrangida pela carta 16-A, a região de Aveiro é baixa e aplanada, apresenta relevo uniforme e grande uniformidade topográfica, e em que os braços da Ria se sobressaem como elementos da paisagem mais fascinantes. Os pontos mais altos encontram-se a NE da região. No entanto, os pontos mais altos pouco excedem a centena de metros de altura. Na zona litoral, encontram-se acumuladas areias de duna, ocupando extensões apreciáveis (dunas de Vagos, dunas de Gafanha, dunas da Costa Nova , dunas de Muranzel,

etc). A formação da Ria está ligada ao estabelecimento de um extenso cordão litoral que complicou a saída das águas do rio Vouga para o mar, originando-se, desse modo, a laguna, que, aos poucos se foi enchendo com os produtos conduzidos pelas águas fluviais e pelo vento.

A corrente de deriva litoral é de Norte para Sul, embora se registem eventos de SW aquando dos episódios de temporal. A direção mais frequente da ondulação é de NW, com uma altura significativa da onda entre 2 e 3 m, (Bernardes. C. *et. al*; 2013).

A região baixa, dominada pelas salinas e por ainda alguns pequenos montes brancos de sal, é rodeada, do interior, por arriba fósil bem marcada, pela qual se passa para extensa plataforma regular que se desenvolve para Este de Aveiro, formada por superfícies de praias antigas, de idade Quaternária, segundo a Notícia Explicativa da Carta Geológica 16-A (Teixeira, C. & Zbyszewski, G.;1976).

Segundo ainda a Notícia Explicativa da Carta Geológica 16-A (Teixeira C. & Zbyszewski, G.;1976), o rio Vouga, na região de Angeja, tem a margem sul baixa e aplanada e a margem norte escarpada, uma vez que se trata de constituição geológica diferente.

3.1.2. - Clima

A importância do clima na vida e nas atividades da população manifesta-se na ação direta dos seus elementos - temperatura, precipitação, pressão atmosférica, vento, humidade, nebulosidade, insolação e, ainda, na ação dos fatores que os condicionam - latitude, relevo, proximidade e afastamento do mar, correntes marítimas e circulação geral atmosférica, (Arroteia, J.C. 2011).

O território de Aveiro faz parte do Noroeste português, tratando-se, portanto, de uma unidade geográfica fortemente afetada pelos ventos marítimos dominantes de Oeste e Noroeste, originários da faixa de anticlones subtropicais que, no seu trajeto marítimo, são carregados de humidade. Estas massas de ar são transportadas pela circulação geral atmosférica, quando atingem o continente, dando origem a precipitações que atingem valores pouco superiores aos 900 mm/ano. A sua maior incidência regista-se de Novembro a Janeiro e os mínimos em Julho e Agosto, (Arroteia, J.C. 2011).

Dada a proximidade do oceano, as temperaturas médias anuais são moderadas, próximas dos 14.6°C, coincidindo as temperaturas extremas com os meses de Inverno (cerca de 10°C) e de Verão (por vezes superiores a 30°C). O número anual de horas de insolação é elevado, sendo da ordem das 2500 horas anuais. As amplitudes térmicas diárias são reduzidas, da ordem de 7°C e os valores de humidade do ar variam entre os 79% e os 88%, como resultado não só da evaporação permanente da toalha líquida da Ria, como também da ação dos ventos dominantes do quadrante marítimo, sobretudo evidentes no final da primavera e nos meses verão, o que torna os traços atlânticos mais acentuados. Nestas estações são os ventos marítimos que servem para amenizar as temperaturas mais elevadas sentidas nas zonas balneares quando somente as brisas marítimas conseguem encher de névoas o litoral sem que caia uma gota de água, (Arroteia, J.C. 2011).

Às condições climáticas acima referidas acresce, junto à costa, a ação das correntes marítimas de sentido norte-sul, determinadas pela circulação geral atmosférica influenciada na latitude portuguesa, pelo Anticiclone dos Açores e pela divergência dos ventos que daí decorre. Esta corrente, correspondendo a uma ramificação da corrente

quente do Golfo, para além de tornar mais amenas as temperaturas médias, tem efeito benéfico sobre as variedades piscícolas do Atlântico, fomentando a sua reprodução e captura. Estas condições marítimas fazem-se ainda sentir na temperatura média das águas, que aumentam de norte para sul, bem como na sua salinização, o que levou ao favorecimento da produção do sal nas margens mais meridionais da costa portuguesa, (Arroteia, J.C. 2011).

Por outro lado, dado que a região costeira de Aveiro se situa na unidade estrutural da Orla Ocidental, a cobertura vegetal dominante manifesta-se na presença de diversas espécies lenhosas (capazes de produzir madeira como tecido de suporte dos seus caules), em particular de “*pinus pinaster*”, favorável à fixação de areias de duna junto da costa e às plantações recentes de eucalipto nas encostas mais íngremes. Contudo, os incêndios da região, contribuindo para a destruição da vegetação rasteira, têm vindo a agravar as condições de erosão das encostas, facilitando, portanto, a escorrência direta das águas pluviais e o empobrecimento dos solos. Nas áreas mais húmidas, persistem manchas de choupos e de salgueiros, sendo cada vez mais raros os carvalhos e os castanheiros, que testemunham a diversidade de formações vegetais, que as queimadas recentes ou o mercado da pasta de papel, têm vindo a contribuir para a sua destruição, (Arroteia, J.C. 2011).

3.2- Enquadramento Geológico

A Bacia sedimentar de Aveiro (Bacia de Aveiro), constitui o segmento mais setentrional da Orla Ocidental Meso Cenozóica, (Bonito, F. A; 2008).

Segundo Rocha, F.J; (1993), a Orla Ocidental Meso Cenozóica é uma grande unidade sedimentar, situada a ocidente do Maciço Hespérico, no limite entre as Zonas Centro Ibérica e Ossa Morena, ver figura 3.3. O contacto entre estas duas zonas constitui uma importante lineação, tratando-se de um cavalgamento para NE com uma estrutura imbricada no centro de Portugal, passando a um desligamento dúctil entre Tomar e Porto, conhecido por falha de Coimbra (cisalhamento de direção N-S).

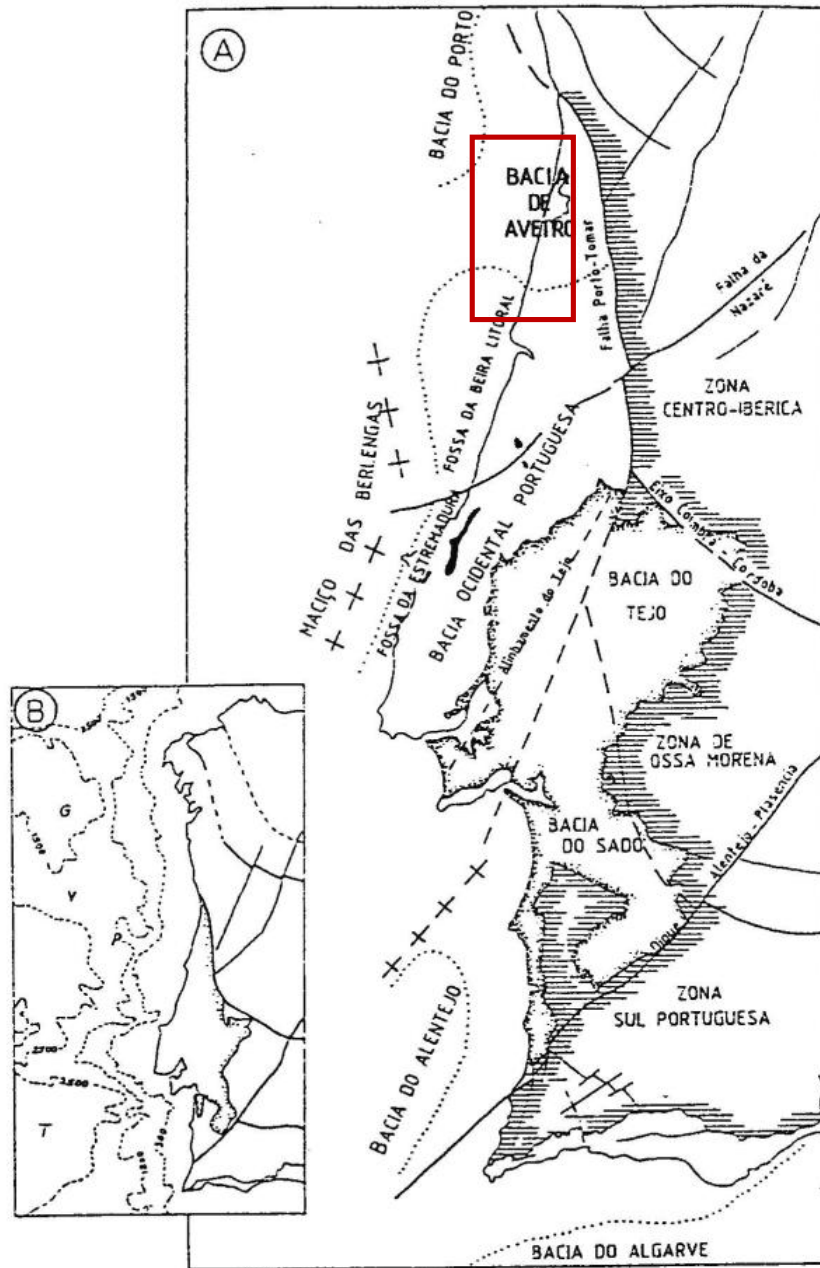


Fig. 3.3 - Figura esquemática representativa do bordo estrutural Oeste da Península Ibérica, com destaque para a Bacia de Aveiro. Imagem retirada de (Rocha, F.J; 1993).

A zona alvo de estudo da presente dissertação é abrangida pela folha 16-A (Aveiro) da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50000, editada pelos Serviços Geológicos de Portugal, tal como já havia sido referido anteriormente, e da qual se pode ver um excerto, na figura 3.4, com a respetiva legenda.

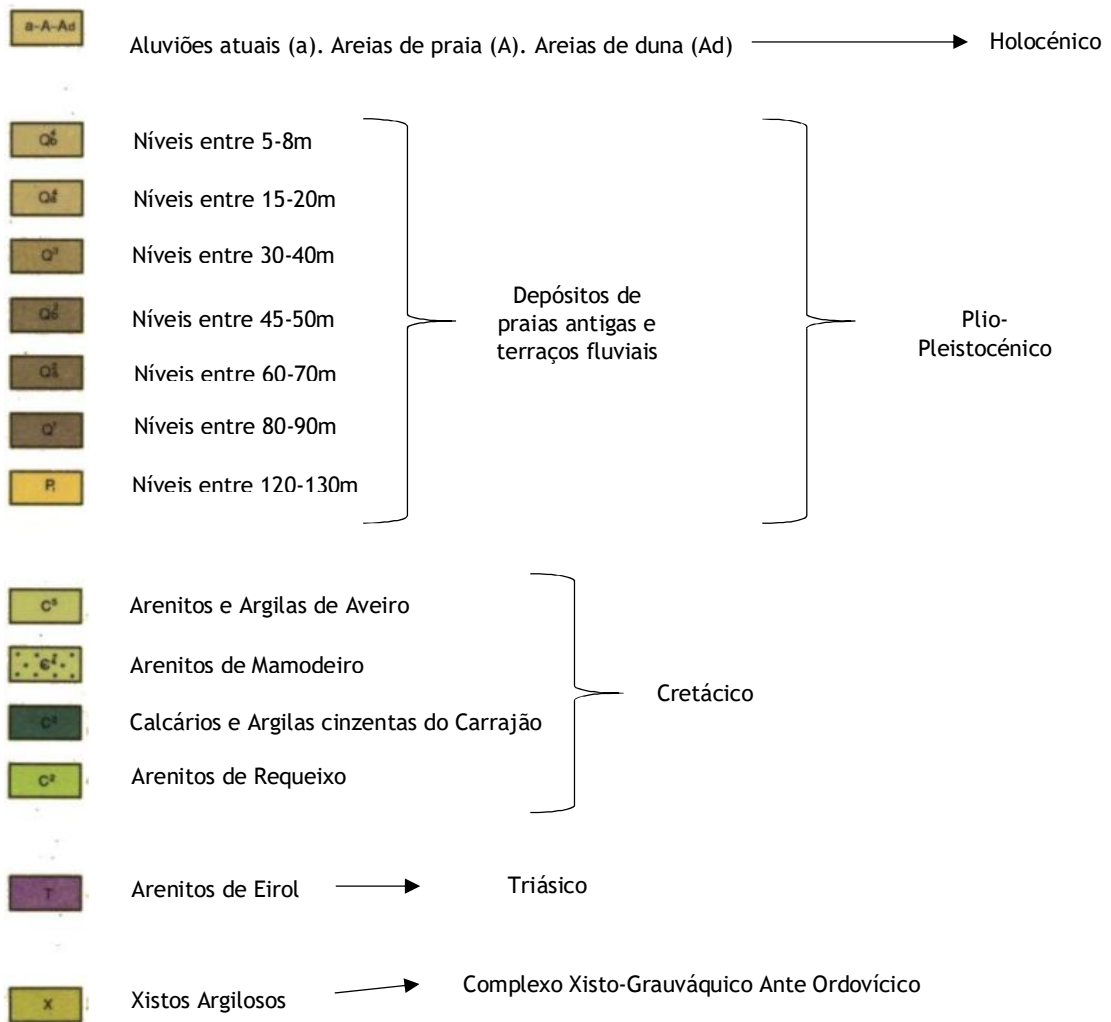
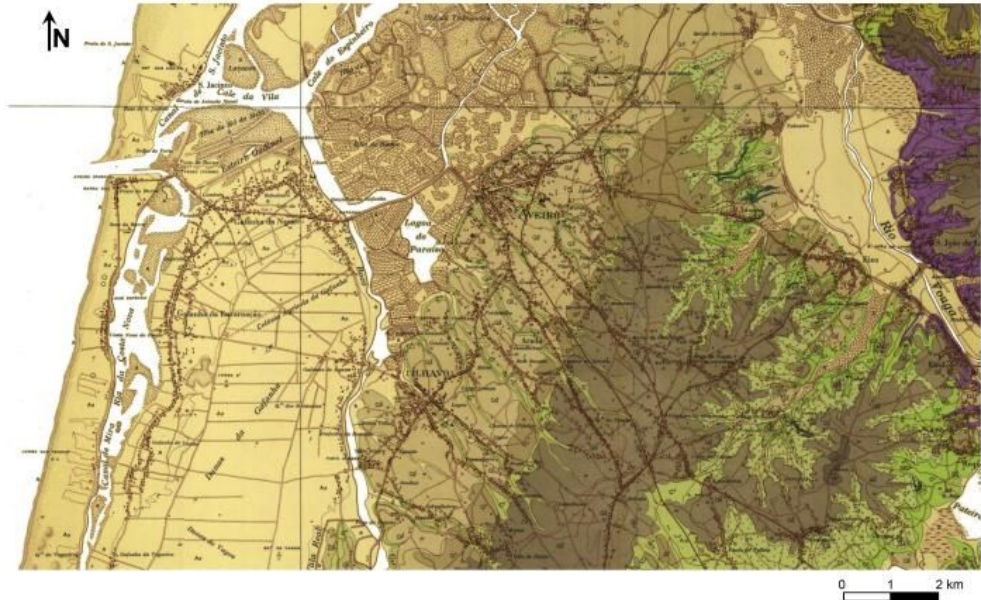


Fig. 3.4- Excerto da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira, C. & Zbyszewski, G.; 1976).

Segundo Bonito, F. A; (2008), na Bacia de Aveiro, os primeiros sedimentos datam de há cerca de 200 Ma, quando após fracturação, as designadas placas euro-asiática e norte-americana começaram a separar-se uma da outra e o espaço intercalar que viria a aumentar continuamente de extensão foi invadido pelas águas do Atlântico. É conhecida relativamente bem a natureza e em muitos casos a idade dos sedimentos, essencialmente detríticos mas, que se foram depositando na bacia sedimentar de Aveiro. Em termos estratigráficos, o substrato da Bacia de Aveiro consiste em Gnaisses e Migmatitos (Proterozóico) assim como Granitóides (Paleozóico) no extremo norte, e Micaxistos e Xistos (Proterozóico) nas demais zonas (Rocha, F. J; 1993). A figura 3.5 abaixo ilustra um esboço geológico da região de Aveiro.

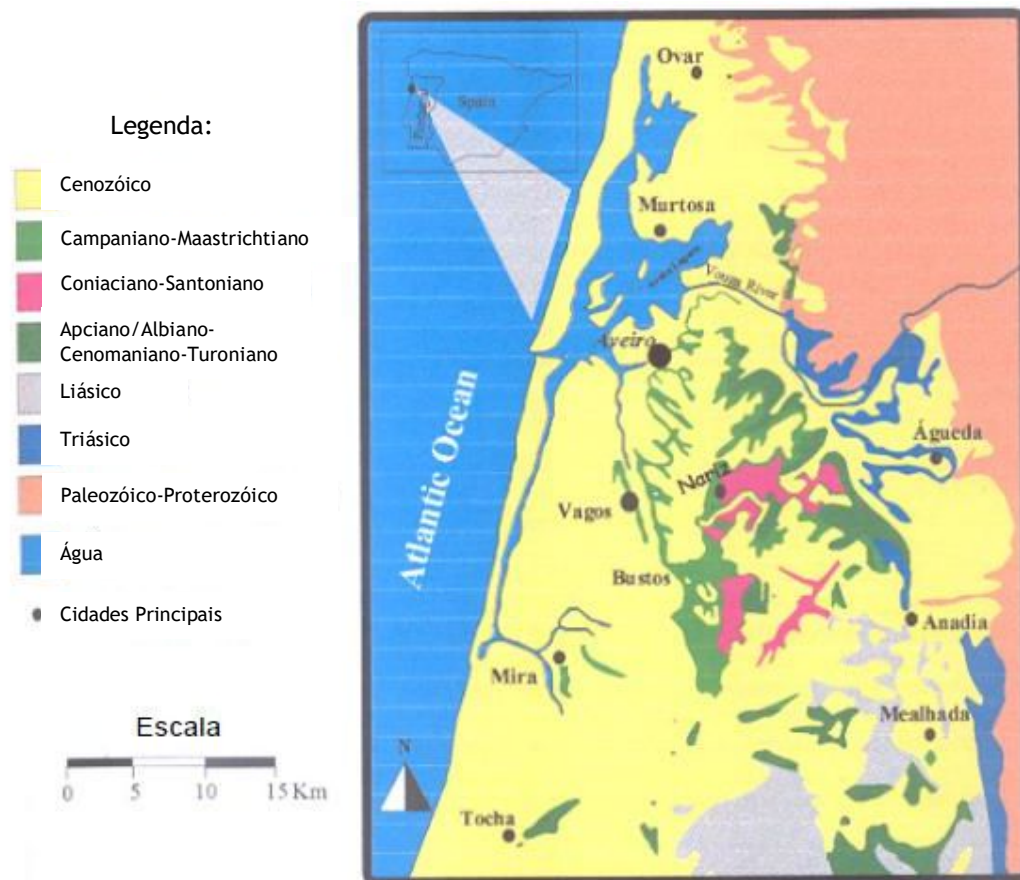


Fig. 3.5- Imagem do Enquadramento Geológico da Região de Aveiro. Imagem retirada de (Bonito, F. A; 2008).

Segundo Bonito F. A; (2008), as formações sedimentares sobrejacentes correspondem a unidades litoestratigráficas Meso Cenozóicas cartografadas na região, cuja caracterização geológica se deve fundamentalmente a estudos desenvolvidos por investigadores da Universidade de Aveiro, no âmbito da Sedimentologia (Bernardes *et al*; 1987), da Hidrogeologia (Marques da Silva, M. A; 1992 e Condesso Melo, M.T; 2002) e da Mineralogia (Rocha, F.J; 1993). Apesar da indubitável e sabida relevância das formações Mesozóicas na Bacia de Aveiro, a sua descrição geológica pormenorizada distancia-se do âmbito da presente dissertação, cujo interesse fundamental está nas formações geologicamente mais recentes, correspondentes à era Mesozóica e período Cretácico e à

era Cenozóica e período Quaternário. Ainda assim, pode ver-se abaixo uma tabela (tabela 3.1), onde se representam as unidades Litoestratigráficas Meso Cenozóicas definidas na Bacia de Aveiro.

| Unid. Litoestratigráficas | Litologia | | Idade |
|---|---|-----------|--|
| Dunas, areias eólicas, de praia, aluviões | Areias finas a médias | CENOZÓICO | Quaternário (Holocénico) |
| Depósitos de praias antigas e terraços fluviais | Areias médias a grosseiras, c/burgau, com níveis argilosos | | Quaternário (Plio-Pleistocénico) |
| Unidade IV | Areias finas e lodos c/ conchas | | Holocénico |
| Unidade III | Areias finas argilosas micáceas c/ conchas | | Plio-pleistocénico |
| Unidade II | Areias finas argilosas | | Neogénico (?) |
| Unidade I | Calcários margosos e margas, com níveis superiores gresosos, grosseiros | | Paleogénico (?) |
| Argilas de Aveiro | Argilas e margas, com níveis calcários | MESOZÓICO | Campaniano-Maastrichtiano |
| Grés de Verba | Grés margosos e margas gresosas | | Cenomaniano-Santoniano |
| Grés de Oiã | Grés argilosos e argilas arenosas | | Turoniano superior-Coniaciano inferior |
| Grés micáceo | Grés grosseiros a médios, micáceos, com níveis argilo-margosos | | Cenomaniano superior-Turoniano |
| Formação carbonatada | Calcários margosos | | Cenomaniano |
| Grés da Palhaça | Grés médios a grosseiros, sub-arcósicos | | Apciano/Albiano-Cenomaniano inferior |
| Margas de Eiras | Margas gresosas e grés margosos | | Carixiano-Domeriano |
| Camada de S. Miguel | Calcário margoso | | Lotaringiano superior-Carixiano inferior |
| Camadas de Coimbra s.s | Calcários margosos dolomíticos | | Sinemuriano-Lotaringiano inferior |
| Margas de Dagorda | Margas arenosas | | Hetangiano |
| Grés de Eirol | Grés argilo-margosos vermelhos | Triásico | Reciano |

Tabela 3.1 - Tabela representando Unidades litoestratigráficas Meso Cenozóicas definidas na Bacia de Aveiro. Tabela retirada de (Bonito, F. A; 2008) e adaptada de (Rocha, F. J; 1993).

Segundo Rocha, F.J; (1993), no que diz respeito ao final da era Mesozóica, existe a presença da Série Cretácica da qual fazem parte as “Argilas de Aveiro”, do Senoniano (Santoniano/Maastrichtiano), constituídas por argilas e argilas arenosas, de cores em regra esverdeadas mas também avermelhadas, frequentemente margosas, com intercalações de margas e calcários margosos dolomíticos. Esta unidade apresenta espessura considerável (100±50 m).

Até à atualidade, não foram cartografadas na região formações do Eocénico, do Oligocénico e do Miocénico. Tem sido considerada a existência de uma lacuna estratigráfica importante entre o fim do Senoniano e o Plio-Pleistocénico, (Rocha, J. F; 1993). Contudo, de acordo com Rocha, F.J; (1993), Rocha e Gomes admitiram a ocorrência de formações Paleogénicas na Bacia de Aveiro tendo, os mesmos autores, subdividido os sedimentos Cenozóicos em quatro unidades (I, II, III e VI) que constam na tabela 3.1.

As ocorrências cartografadas do Pliocénico (Plio-Pleistocénico) são fundamentalmente correspondentes a níveis de praias e a depósitos de terraços (Teixeira, C. & Zbyszewski, G; 1976). De acordo com Rocha, J.F; (1993), Lauerjat admitiu a presença de importantes depósitos Pliocénicos de origem continental e marinha, relacionados com a existência de uma fossa tectónica paralela à costa atual.

Em relação ao Pleistocénico, Rocha, F.J; (1993) faz referência às Areias de Esgueira, que correspondem a diversos níveis de praias antigas e de terraços fluviais, baseando-se nos estudos de Choffat.

No decurso do Holocénico, segundo Bonito, F. A; (2008), depositaram-se areias finas, progressivamente lodosas, muito micáceas, de tons predominantemente acinzentados escuros, a que se sobrepõem lodos, por vezes algo arenosos, negros, e, no topo, areias finas, eólicas, de tons geralmente acastanhados-claros a esbranquiçados (Unidade IV).

Segundo Bonito, F. A; (2008), estudos litoestratigráficos e paleoambientais da Bacia de Aveiro efetuados a partir do conhecimento da mineralogia das argilas, realizados por Rocha, J. F. (1993), levaram este autor a concluir que durante o Quaternário os sedimentos foram depositados inicialmente em ambiente estuarino, ora mais aberto ora mais confinado, onde a água se caracterizava, em regra, por fraco dinamismo. As condições climáticas terão evoluído, no decurso do Pleistocénico, de temperaturas mais baixas e pluviosas, que no final do Terciário, para temperaturas mais quentes e húmidas. Este contraste ter-se-ia progressivamente desvanecido ao longo do Holocénico, ainda que de modo descontínuo, com alternância de períodos mais frios e secos com períodos mais quentes e pluviosos. Com o recuo do mar gradual, depositaram-se coberturas arenosas que constituem as plataformas de praias antigas e, com a concomitante instalação e encaixe da rede de drenagem, formaram-se os níveis de terraços fluviais conhecidos. Já em tempos históricos se tem vindo a desenvolver o cordão litoral, e o ambiente tem vindo a evoluir para uma bacia (a atual laguna). Em simultâneo, as areias eólicas têm avançado para o interior, originando o manto dunar fixado recentemente por cobertura florestal. A atual abertura da laguna é artificial, tendo sido feita, em princípios do século XIX, altura em que, de igual modo, foi regularizado o troço terminal do rio Vouga, a partir de então denominado “Rio Novo do Príncipe”.

3.3 - Salinas de Aveiro

Segundo Gomes, J.H; (2015) a valorização das Salinas remonta a períodos remotos e ainda anteriores à proclamação do Condado Portucalense como reino independente, a 5 de Outubro de 1143, conforme o Tratado de Zamora. Os primeiros registos sobre a cidade de Aveiro e a sua atividade salícola datam do ano 959 d.C, onde é referida a doação de terras e de Salinas de *Alavario* (uma das antigas designações de Aveiro): “*terras in alavario et salinas que ibidem comparauimus*” pela condessa de Mumadona ao mosteiro de S. Salvador que fundou em Guimarães, assim como as de *Alcaroubim* (in Mumadona, 959).

O sal desempenhou, desde sempre, um papel preponderante ao longo das civilizações, revelando-se uma fonte de riqueza e prosperidade dos seus proprietários e, conseqüentemente, da região em que era explorado. Veja-se o exemplo da palavra

salário, que vem do latim “*salarium argentum*” e significa pagamento em sal (Gomes, J.H; 2015).

Se naquela data existiram Salinas em Alquerubim, terra atualmente a muitos quilómetros do mar, esse fator indica que o rio Vouga era de barra aberta, longe de *Alavario*, e que ainda não se tinham formado os cordões litorais (Silva, M.S; 2007).

A utilização da salga como principal meio de conservação de pescado, na época, ditaria a sua elevada procura nos meios piscatórios da região, contribuindo para o desenvolvimento de Aveiro, (Silva, M.S; 2007).

Segundo Manuel da Cruz Regala, antigo marnoto - pessoa a quem cabe a responsabilidade de exploração das Salinas e controlo dos meios de exploração - falar do Salgado e do sal de Aveiro é o mesmo que recordar as décadas de 1940 a 1970, lembrando as 270 Salinas em atividade nessas épocas, que produziam em média 60000 toneladas de sal por ano. Este era dividido por 550 montes brancos que durante o mês de Agosto espalhavam-se pelas áreas da Ria de Aveiro, pertencentes na sua maior parte ao concelho de Aveiro e uma menor ao concelho de Ílhavo, (Silva, M.S; 2007).

Estudos desenvolvidos apontam para o sal como um recurso local que, desde o século XV, seguia em direção quer a Norte da Europa, comprovadamente desde os finais do século XVII, e em quantidades significativas para a Galiza, Astúrias e Biscaia, quer para os mercados de Entre o Douro e Minho, com destaque para as cidades do Porto, Vila do Conde, Esposende, Viana do Castelo e Caminha, (Silva, M.S; 2007).

Calcula-se que no reinado de D. Afonso IV, no século XIV, a região aveirense contaria cerca de meio milhar de Marinhas. A produção abasteceria não só o próprio reino como também era exportada, em grande parte, para a Inglaterra, França e Flandres. Infelizmente, tem-se vindo a assistir nas últimas décadas, de modo progressivo, ao declínio do Salgado de Aveiro, devido quer aos elevados custos operacionais quer, em particular, ao baixo valor económico do sal, (Gomes, J.H; 2015).

Na figura 3.6, datada de 1970, está representado o Salgado de Aveiro localizado na Ria de Aveiro, abrangendo os concelhos de Aveiro e algumas das suas freguesias.



Fig. 3.6- Planta do Salgado de Aveiro. Imagem retirada de (Gomes, J.H; 2015).

Segundo a fonte EcoSal Atlantis, o Salgado de Aveiro, ocupando uma área de cerca de 2600 ha, incluindo áreas produtivas e não produtivas, encontra-se organizado em 5 grupos:

- Grupo do Norte;
- Grupo do Mar;
- Grupo do Monte Farinha;
- Grupo de S. Roque ou de Esgueira;
- Grupo do Sul.

Segundo ainda a fonte EcoSal Atlantis, em 2007 existiam cerca de 252 Salinas distribuídas pelos grupos supracitados, tal como descrito na tabela 3.2:

| Grupo | Número de Salinas (2007) |
|----------------------------------|--------------------------|
| Grupo do Norte | 68 |
| Grupo do Mar | 52 |
| Grupo do Monte Farinha | 8 |
| Grupo de S. Roque ou de Esgueira | 63 |
| Grupo do Sul | 61 |

Tabela 3.2 - Tabela representando o número de Salinas distribuídas pelos 5 grupos do Salgado de Aveiro (Tabela adaptada de: EcoSal Atlantis).

Segundo novamente a fonte EcoSal Atlantis, atualmente, apenas 9 Salinas (Podre, Santiago da Fonte, Pajota, Troncalhada, Senitra, Gran-Caravela, Passã, Dezoito dos Caramonetes e Puchadoiros) das 252, pertencentes aos 5 grupos do Salgado de Aveiro, permanecem operacionais, estando a salicultura limitada a uma atividade artesanal com objetivos turísticos. Na tabela 3.3 pode ver-se a área aproximada em (ha) de cada uma das 9 Salinas ativas nos dias de hoje.

| Salinas | Área (ha) |
|-------------------------|-----------|
| Puchadoiros | 8.99 |
| Troncalhada | 4.20 |
| Senitra | 4.48 |
| Passã | 8.19 |
| Pajota | 6.57 |
| Santiago da Fonte | 5.90 |
| Gran Caravela | 4.98 |
| Dezoito dos Caramonetes | 3.99 |
| Podre | 8.67 |

Tabela 3.3 - Tabela representando as Salinas ativas e respetivas áreas de implantação (Tabela adaptada de: EcoSal Atlantis).

Segundo Martins, F. & Silva, A. (2008), atualmente, o Salgado de Aveiro encontra-se submetido a pressões de diferentes origens, tais como a conversão para a aquacultura, as alterações do sistema hídrico por infraestruturas de transporte e a pressão urbanística, que têm vindo sucessivamente a distanciar para último plano a atividade que caracterizou este Salgado ao longo de séculos - a salicultura. Em 1956, a área do Salgado dedicado à produção de sal rondava os 1500ha, enquanto na atualidade se fica pelos 50 ha. Para que

seja possível a coexistência entre as diferentes atividades, aliada a uma exploração sustentável dos recursos, é impreterível que se pratique uma gestão efetiva do Salgado.

3.3.1 - Esquema e Funcionamento de uma Salina de Aveiro

A salicultura é uma das atividades mais antigas praticadas em Portugal. Remonta, ao século X, pelo menos, estando as Salinas mais antigas localizadas em Aveiro (Silva, M.S; 2007).

Uma Salina ou Marinha é constituída por vários grupos de reservatórios, sendo construída e dividida com a matéria dos próprios tanques. Estes estão interligados - tanques de alimentação, de evaporação e de cristalização - tendo, cada conjunto, características próprias e funções variáveis, estando subdivididos em diversos tipos de compartimentos comunicando entre si, através de uma rede de canais. A principal função de uma salina é receber água do mar que se evapora por ação do vento e do sol, ficando o sal que nela vem dissolvido, retido em tanques de cristalização (Ribeiro, A. *et al.*, 2006).

A evolução de uma Salina durante o ano depende das condições climatéricas, em especial da temperatura e da precipitação, (Silva, M.S; 2007).

O primeiro grupo é constituído pelo Viveiro (número 1, fig.3.7) e pelos Algibés (número 2, fig.3.7) e é considerado uma Superfície de Abastecimento da água proveniente diretamente de um esteiro de alimentação, através de uma comporta. A profundidade varia, não excedendo os 90 a 100 cm. Esta área é reservada ao armazenamento da água salgada necessária à atividade da Marinha, tratando-se do local onde é feito o depósito de materiais em suspensão, tais como limos, argila e areia (Silva, M.S; 2007).

O segundo grupo é considerado uma Superfície de evaporação, sendo constituído pelos Caldeiros (número 3, fig.3.7), Sobre-Cabeceiras (número 4, fig.3.7), Talhos (número 5, fig.3.7) e Cabeceiras (número 6, fig.3.7), cujo objetivo se trata de libertar a solução de diversos elementos que cristalizam em concentrações mais baixas que o Cloreto de Sódio. Nesta fração a altura média da água é inferior a 30 cm (Ribeiro, A. *et al.*, 2006).

Por último, o terceiro grupo é considerado uma Superfície de cristalização, sendo constituído por Pré-Cristalizador (número 7, fig.3.7) e Cristalizador (número 8, fig.3.7), ambos pertencentes à designação de “Marinha Nova”, Pré-Cristalizador (número 9, fig.3.7) e Cristalizador (número 10, fig.3.7), ambos pertencentes à designação de “Marinha Velha”. Nos Cristalizadores decorre a aceleração da cristalização do Cloreto de Sódio dado que a concentração permite a precipitação do mesmo. É nestes locais que existe a maior intervenção humana, a extração e o carregamento do sal, (Silva, M.S; 2007).

A água armazenada no primeiro grupo é progressivamente transferida para os reservatórios seguintes, devido a um declive de 1%, aproximadamente. A comunicação entre os variados reservatórios é feita através de canais abertos no próprio terreno (valas), de simples aberturas feitas nas divisórias com madeira, ou orifícios circulares que se tapam com lama. As divisórias costumam ser feitas de terra, embora possam ser fortalecidas lateralmente por tábuas de madeira, (Silva, M.S; 2007).

O sal é armazenado em eiras que se situam num muro, não muito alto e que envolve a Salina num plano superior. A quantidade de eiras depende do sal a empilhar e da forma como o sal será transportado para ser vendido (Silva, M.S; 2007).

O terreno para a construção das Salinas deve possuir água subterrânea a grande profundidade, para que não brote água doce na superfície dos reservatórios, (Silva, M.S; 2007).

Além da área alagada, existe uma rede de canais para circulação de água, os caminhos e as divisórias de terra que separam os reservatórios, os muros envolventes do conjunto, as eiras para deposição do sal, e os palheiros – para abrigo dos marnotos e recolha dos instrumentos de trabalho (Silva, M.S; 2007).

É possível concluir que as Salinas de Aveiro são todas semelhantes na sua constituição e fabricam o sal do mesmo modo, por evaporação. Existe o aumento da concentração da salinidade nos sucessivos compartimentos cada vez mais pequenos e com menor altura de água (Silva, M.S; 2007).

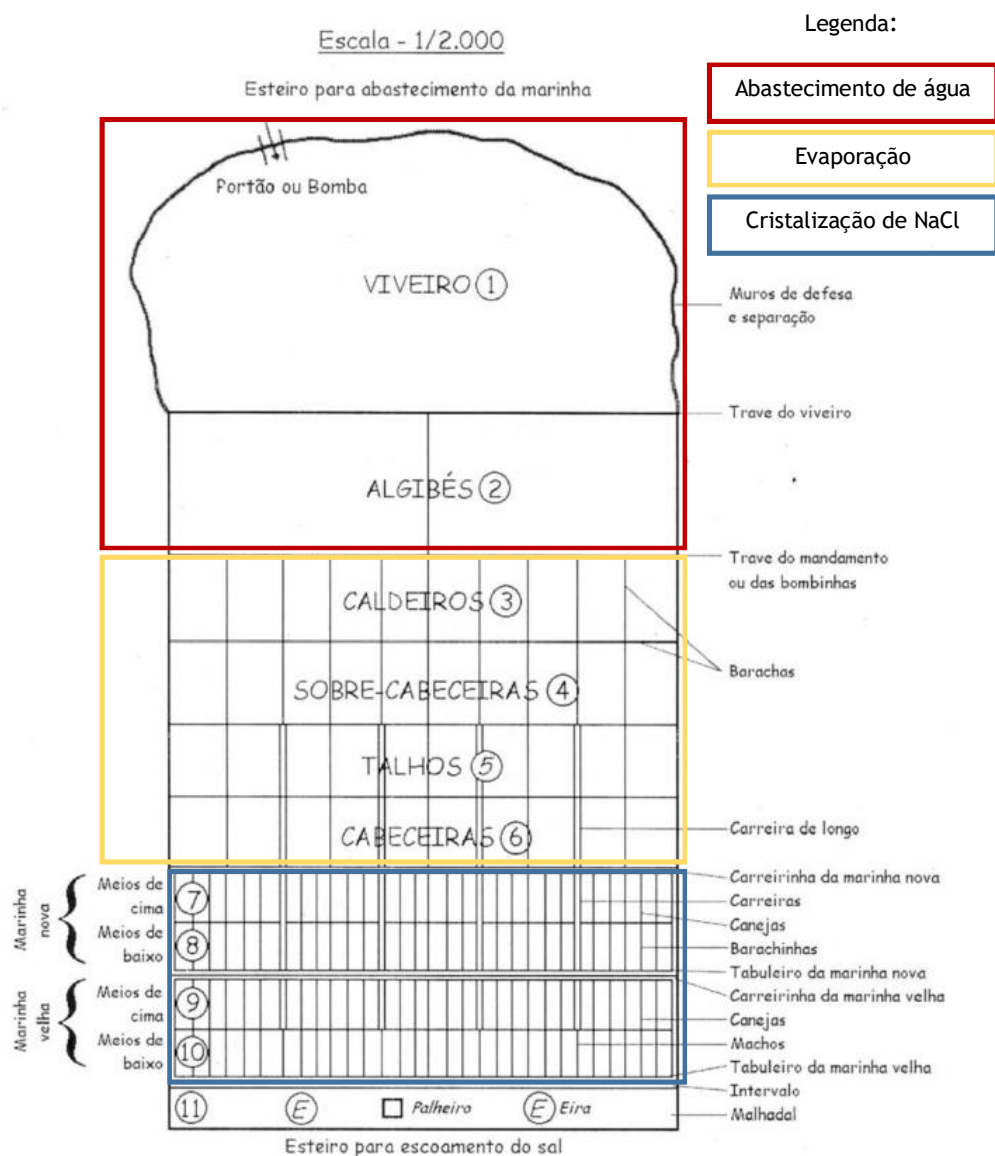


Fig. 3.7 - Esquema dos variados compartimentos de uma Salina de Aveiro. Imagem adaptada de Faina Académica (Conselho do Salgado-Documentos).

3.3.2 - Salina de Santiago da Fonte

A Salina de Santiago da Fonte, ver figura 3.8, de onde provém a Água Mãe, em estudo, na presente dissertação, é propriedade da Universidade de Aveiro desde 1993, data da sua aquisição, e está arrendada ao marnoto Sr. José. No entanto, devido à sua dificuldade em caminhar sobre os muros da sequência de tanques que compõem a Salina, atualmente são os seus filhos Srs. José e Paulo, os marnotos que se dedicam à exploração de sal. Os métodos de exploração e utensílios são ancestrais (Gomes, J.H; 2015).

Os trabalhos que constituem a chamada safra (época de trabalho que começa no início da Primavera e termina em Setembro/Outubro com as primeiras chuvas de Outono), dividem-se em quatro grandes fases. A primeira é denominada “Limpeza”, a segunda fase por “Cura”, seguida da “Produção” e por último da “Feitura”, (Gamelas, J; 1999).

A atividade da Salina começa em Março/Abril. Durante o primeiro mês efetuam-se trabalhos preparatórios (ou “Limpeza”: 1ª fase), (Silva, M.S; (2007). É a fase mais demorada e que mais minúcia exige do marnoto. Segundo Silva, M.S; (2007), é realizado a consolidação de muros, acessos, limpeza de esteiros, passagem de água e canais, nivelamento de eiras, tratamento das comportas e reparação dos palheiros. A defesa é o primeiro cuidado a ter na construção de uma Salina, ou seja, a reparação/construção de uma espécie de muro feita de duas paredes paralelas e constituído, por “Torrão” - paralelepípedos de 20 cm³ de sedimento argiloso endurecido e posteriormente aplicado por meio de “Lamas” - que o delimita e simultaneamente impede a sua inundação durante as marés. A caixa formada pelas paredes do muro é também preenchida por lamas, tendo por vezes, como suporte as faxinas, isto é, travessas especiais de madeira.

Segundo ainda Silva, M.S; (2007), a água começa a ser retirada no Viveiro e transita por gravidade para os evaporadores, pois os três grupos de superfícies têm, sucessivamente, cotas mais baixas, efetuando-se depois a limpeza e nivelamento dos diferentes compartimentos da superfície evaporatória. Após a limpeza no Viveiro e evaporadores, prossegue-se com o processo de limpeza, de forma semelhante, nos Cristalizadores, mas muito mais minuciosa e cuidada, de forma a solidificar o fundo para impedir infiltrações e a contaminação do sal com partículas de argila e areia solta. A entrada da água, no Tanque de alimentação, faz-se quinzenalmente, procurando-se que coincida com uma maré-viva. Do Tanque de alimentação, a água passa, por gravidade, para os Tanques de evaporação, e destes para os Cristalizadores.

A segunda fase, “Cura”, diz respeito aos trabalhos de cristalização e prolonga-se pelos meses de Maio e Junho (Gamelas, J; 1999).

Durante o período de produção de sal, a Salina é um meio hipersalino, no período de repouso ela é um meio salobro (Silva, M.S; 2007).

Segue-se a terceira fase, “Produção”, que se inicia com a *botadela* (última preparação da Salina para a cristalização do sal), desde que as condições atmosféricas o permitam, que decorre de finais de Junho a Setembro, (Gamelas, J; 1999).

Por último, a colheita e conservação do sal, a “Feitura”, que se realiza no mês de Setembro (Silva, M.S; 2007).

Para uma boa extração de sal convém que a pressão não seja muito alta, que a humidade seja fraca, céu descoberto, que a temperatura seja elevada e o vento razoável (Silva, M.S; 2007).

No período da Safra, que começa após a execução das tarefas supracitadas, os marnotos empregam o seu saber ancestral para maximizar a precipitação do sal nos

Cristalizadores. Para o efeito são efetuados alguns trabalhos como: controlo da densidade da água nos Cristalizadores com auxílio de um densímetro; controlo da altura da água nos diversos tanques introduzindo ou retirando água hipersalina; remoção da água doce dos poços para onde os drenos de madeira localizados por baixo dos Cristalizadores efetuam a drenagem; junção do sal na altura mais apropriada do dia; etc (Gomes, J.H; 2015).

Os sais vão precipitando na Salina, mais propriamente no Cristalizador, à medida que se vão concentrando as salmouras (Gomes, J.H; 2015).

Usando a relação entre graus Baumé ($^{\circ}\text{Be}$) e densidade (d) definida por Baumé, para soluções mais densas que a água (densidade >1), considerando a temperatura de referência 15.6°C , tem-se a seguinte expressão: $^{\circ}\text{Be} = 145 - (145/d)$. Assim, torna-se, portanto, possível determinar densidade em $^{\circ}\text{Be}$ da precipitação de sais (Gomes, J.H; 2015). Segundo Romero, J; (2010), normalmente o NaCl começa a precipitar quando a salmoura atinge os 25°Be - 26°Be , assim como o MgSO_4 , o MgCl_2 , o NaBr_2 e o KCl. O CaCO_3 começa a precipitar em torno dos 8°Be . Para se obter o sal onde predomina o NaCl a densidade ótima das *moiras*, deve situar-se entre os 25°Be e 29°Be .

Após a precipitação do sal, este é recolhido em intervalos de três dias e armazenado em montes cónicos à entrada da salina, ver figura 3.9, e coberto por toldos impermeáveis e redes, onde vai permanecer até ser expedido, (Gomes, J.H; 2015).

Infelizmente a atividade salícola desta Salina já não é uma fonte de riqueza, pois o retorno financeiro após safra é ínfimo, (Gomes, J.H; 2015).

No caso de a marca Salinas, neste caso, Santiago da Fonte, vier a ser devidamente trabalhada sob o ponto de vista turístico, certamente se despertará o interesse de rentabilizar economicamente a atividade, (Gomes, J.H; 2015).



Figs. 3.8 e 3.9 - Imagem da Salina de Santiago da Fonte durante o período da safra (fig. 3.8, à esquerda). Imagem mostrando um monte de sal, momentos antes de ser coberto por um toldo impermeável para proteção da chegada das chuvas (fig. 3.9, à direita).

4. AMOSTRAGEM E MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

4.1. - Amostragem

As amostras de objeto de estudo da presente dissertação: nomeadamente Lama recolhida de um dos Cristalizadores da Salina de Santiago da Fonte, Argila de composição Ilítica e Água Mãe, foram reunidas na cidade de Aveiro, nas imediações do Campus Universitário.

Tanto a Lama como a Argila Ilítica foram estudadas a nível de:

- Controlo da perda de água com o tempo;
- Granulometria: separação em materiais finos e grosseiros, designados por “*Overflow*” e “*Underflow*”, respetivamente; peneiração por via húmida e separação granulométrica das partículas finas (*Sedigraph*);
- Análise dos cristais formados na Lama e Argila (Difração de Raios X).

A Água Mãe foi estudada a nível de:

- Análise dos cristais formados (Difração de Raios X);
- Determinação do pH (Análise Química);
- Determinação da Condutividade (Análise Química);
- Análise Química através de Cromatografia Iónica;
- Análise Química através de Espectrometria de Absorção Atómica;
- Análise Química através de Espectrometria de Emissão de Chama.

4.1.1. - Lama

A Lama foi recolhida num dos Cristalizadores das Salinas de Santiago da Fonte, localizada em Aveiro, no Estuário do Rio Vouga e nas imediações do Campus Universitário da Universidade de Aveiro, tal como se pode ver nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. A colheita decorreu no dia 09 de Março de 2016. As coordenadas geográficas do ponto de onde foi feita a colheita da Lama são as seguintes: 40° 37' 42.69 '' N (Latitude) e 8° 39' 41.48''O (Longitude).



Fig.4.1 - Imagem aérea de uma parte da cidade de Aveiro (Fonte: Google Earth).



- Legenda da Imagem:**
- 1- Cristalizador
 - 2- Pré-Cristalizador
 - 3- Cristalizador
 - 4- Pré-Cristalizador
 - 5- Cabeceiras
 - 6- Talhos
 - 7- Sobre-Cabeceiras
 - 8- Sobre-Cabeceiras
 - 9- Caldeiro
 - 10- Algibés
 - 11- Viveiros
 - 12- Viveiros

Fig.4.2 - Imagem aérea da Salina de Santiago da Fonte com a localização geográfica do local de colheita da “Lama Primavera”. Os números correspondem aos variados compartimentos da Salina. (Fonte: Google Earth).



Figs. 4.3 e 4.4 - Imagem do primeiro Cristalizador da Salina de Santiago da Fonte alagado, de onde foi recolhida a amostra de Lama (fig. 4.3, à esquerda). Imagem do momento da colheita da amostra de Lama, usando uma pá de ferro azul com um cabo comprido (fig. 4.4, à direita).

Tal como é possível verificar nas fotografias acima, o processo de recolha de amostragem deu-se no primeiro Cristalizador, enquanto o mesmo ainda se encontrava alagado. A Lama foi denominada por “Lama Primavera”, devido à aproximação da estação primaveril do mês de Março.

Terminado este processo de recolha de amostragem, uma parte da mesma foi armazenada, tal como se encontrava em campo e, portanto, sem qualquer tipo de tratamento, em dois recipientes diferentes: garrafa de plástico e copo de plástico de 100 ml, ver figura 4.5. Em ambos os casos, a amostra designou-se como Amostra de Referência. A restante amostragem foi utilizada para investigação e tratamento laboratorial.



Fig. 4.5 - Amostras de Referência de Lama recolhida em campo.

4.1.2. - Argila

A Argila de composição Ilítica foi colhida na escavação de um terreno, em obras, a aproximadamente 6 m abaixo da superfície. O terreno situa-se na parte traseira dos Departamentos de Engenharia Mecânica e de Ciências Sociais Políticas e do Território, da Universidade de Aveiro, sendo que a recolha foi efetuada também no dia 09 de Março de 2016. As coordenadas geográficas do ponto de colheita da Argila Ilítica são as seguintes:

40° 37' 45.88 " N (Latitude) e 8° 39' 31.16" O (Longitude), ver figura 4.6. Nas figuras 4.7 e 4.8 podem observar-se imagens da profundidade do terreno, em obras, de onde ocorreu a extração, bem como da amostra de Argila de composição Ilítica recolhida, respetivamente. A mesma foi designada por "Argila Aveiro", por ter sido recolhida na cidade de Aveiro. A amostra de Argila foi usada para tratamento laboratorial, sendo que uma parte da mesma foi armazenada, sem qualquer tratamento químico, ou mineralógico, como Amostra de Referência.



Fig. 4.6 - Imagem aérea de uma parte do Campus Universitário, onde se vê o terreno em obras, com as coordenadas geográficas do ponto de recolha da "Argila Aveiro" (Fonte: Google Earth).



Figs. 4.7 e 4.8 - Imagem relativa ao terreno em obras de onde foi recolhida a amostra de "Argila Aveiro" (fig.4.7, à esquerda). Imagem da amostra de "Argila Aveiro" recolhida (fig. 4.8, à direita).

Tendo em atenção a imagem abaixo [excerto ampliado da carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha 16-A (Aveiro) (Teixeira, C. & Zbyszewski, G.; 1976) (fig.4.9)], de onde se podem ver os locais de amostragem da Lama e da Argila, em saída

de campo, verifica-se que, do ponto de vista geológico, as litologias correspondem ao período Cretácico (“Argila Aveiro”) e Quaternário (“Lama Primavera”), ver Corte Geológico esquemático da figura 4.10. Apesar de, no mapa, a localização do ponto correspondente à Argila Ilítica recolhida, se encontrar associada a depósitos de praias antigas e terraços fluviais, há que frisar que a recolha foi efetuada num terreno em escavação, a aproximadamente 6 m de profundidade, onde já era possível encontrar Argila de composição Ilítica, do Cretácico, apesar de, na legenda indicar que até aos 8 m se encontram litologias correspondentes ao Quaternário. No caso concreto da Lama (recolhida da Salina de Santiago da Fonte), a litologia corresponde a Aluviões atuais na Carta Geológica. A imagem da Carta Geológica encontra-se devidamente acompanhada da respetiva legenda, ver fig.4.11.



Fig.4.9 - Excerto ampliado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira, C. & Zbyszewski, G.; 1976), com os locais de amostragem.

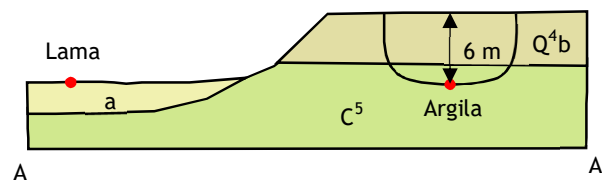


Fig. 4.10 - Corte Geológico esquemático onde se podem ver os locais de amostragem da Lama e da Argila.

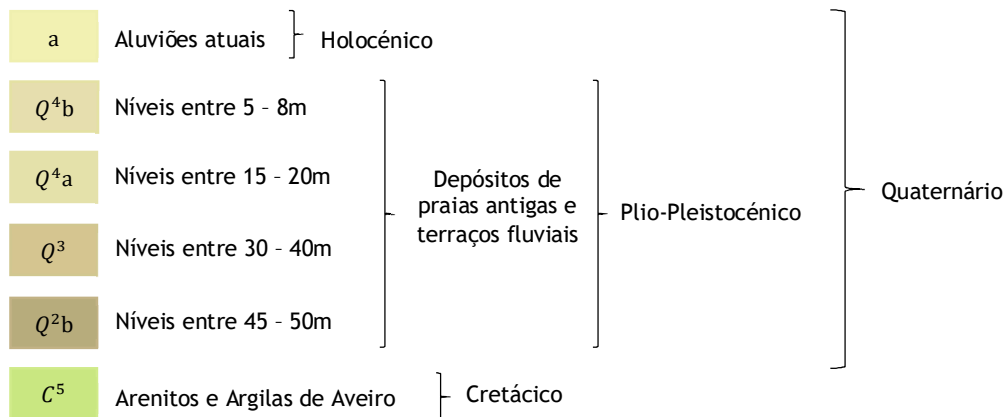


Fig.4.11 - Legenda do excerto ampliado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha (16-A) (Aveiro) (Teixeira C. & Zbyszewski, G.; 1976).

4.1.3. - Água Mãe

A Água Mãe, utilizada para análise, foi retirada de um recipiente, designado como Recipiente Principal, localizado no piso -1, do Departamento Geociências (cuja localização se pode ver na figura 4.6), da Universidade de Aveiro. Esse Recipiente Principal já continha água, proveniente da Salina de Santiago da Fonte, e previamente recolhida há aproximadamente dois anos, tendo ficado armazenada desde então, tal como já foi referido no capítulo 1. O Recipiente Principal tem a forma aproximada de um prisma retangular e é ligeiramente achatado no topo. A altura da água no recipiente corresponde a 83 cm, ver figura 4.12, abaixo.



Fig. 4.12 - Recipiente Principal do Departamento Geociências da Universidade de Aveiro de onde foi efetuada a colheita da Água Mãe.

A recolha das amostras de Água Mãe foi efetuada com a ajuda de um cabo metálico, colocado no interior do Recipiente Principal de forma vertical, e de 3 seringas. Estas foram colocadas a diferentes alturas no cabo, medidas com fita métrica e prendidas com

a ajuda de uma fita isoladora vermelha. Posteriormente foram colocados 3 fios nos êmbolos de cada seringa para que estes, quando puxados, permitissem que ficasse retida nas seringas, a quantidade de amostra de água necessária para análise, ver fig. 4.13. Foram realizadas duas extrações de água com este método.

O motivo pelo qual se deu a realização de colheita da água em alturas diferentes, deveu-se à aparente diferença de concentração tanto em matéria orgânica e sais, como de pequenos cristais, ao longo da profundidade da água contida no Recipiente Principal. Deste modo, a maior concentração nessas substâncias encontrava-se no fundo do recipiente, sendo que a mesma diminuía em direção ao topo (gargalo do Recipiente Principal).

Na primeira extração, a primeira seringa recolheu a amostra diretamente do fundo do Recipiente Principal, a segunda seringa a partir de uma altura correspondente a metade do nível da água e a terceira seringa a partir da superfície. Nesta extração, a colheita foi feita de um modo simultâneo para as três seringas, ver fig.4.14.

Na segunda extração de água para as 3 seringas, o procedimento realizou-se em dois momentos. Isto porque as alturas correspondentes à segunda seringa e à terceira seringa mantiveram-se, sendo que a amostra pertencente à primeira seringa foi recolhida a uma maior altura, não correspondendo, portanto, exatamente ao fundo. No primeiro momento de extração, a colheita foi feita, simultaneamente, para a segunda e terceira seringas, ver fig. 4.15. No segundo momento de extração foi feita a colheita para a primeira seringa, tendo-se levantado o cabo metálico a uma altura de 5 cm, a partir do fundo e recolhida a água necessária, ver fig. 4.16. Esta mudança de alturas, na colheita, para a primeira seringa, nas extrações efetuadas, deveu-se a um entupimento no procedimento, na primeira extração, pelo facto de a primeira seringa se encontrar demasiado no fundo e da concentração em cristais e matéria orgânica ser mais elevada.

Após a conclusão das duas extrações de água para cada altura, obteve-se um total de 6 amostras, cujo conteúdo foi vertido, cuidadosamente, das seringas para 6 copinhos pequenos de 50 ml, ver figura 4.17. Estas amostras de água foram utilizadas para estudo laboratorial, nomeadamente: Determinação de pH, Condutividade, Análise de Cromatografia Iônica, Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Emissão de Chama.

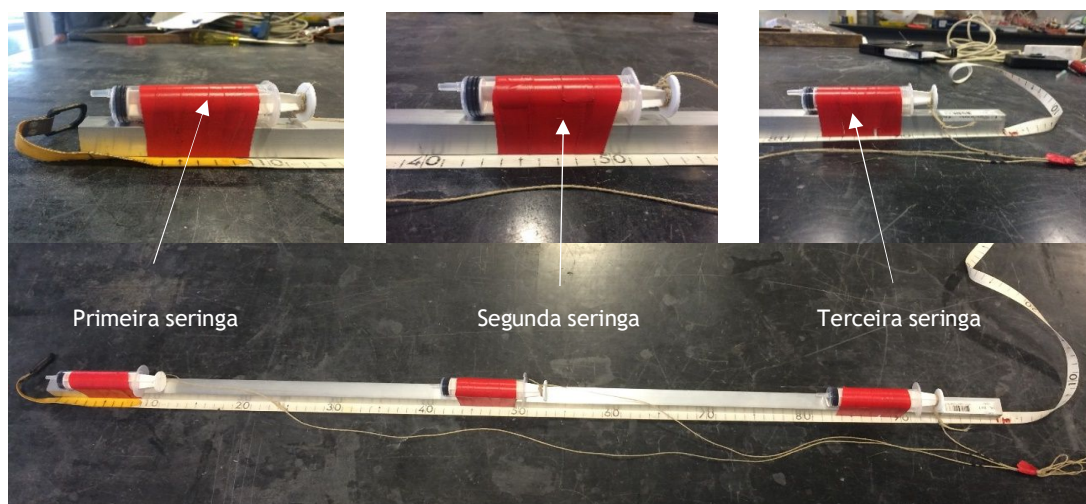


Fig. 4.13 - Esquema de montagem das seringas no cabo a três alturas diferentes.

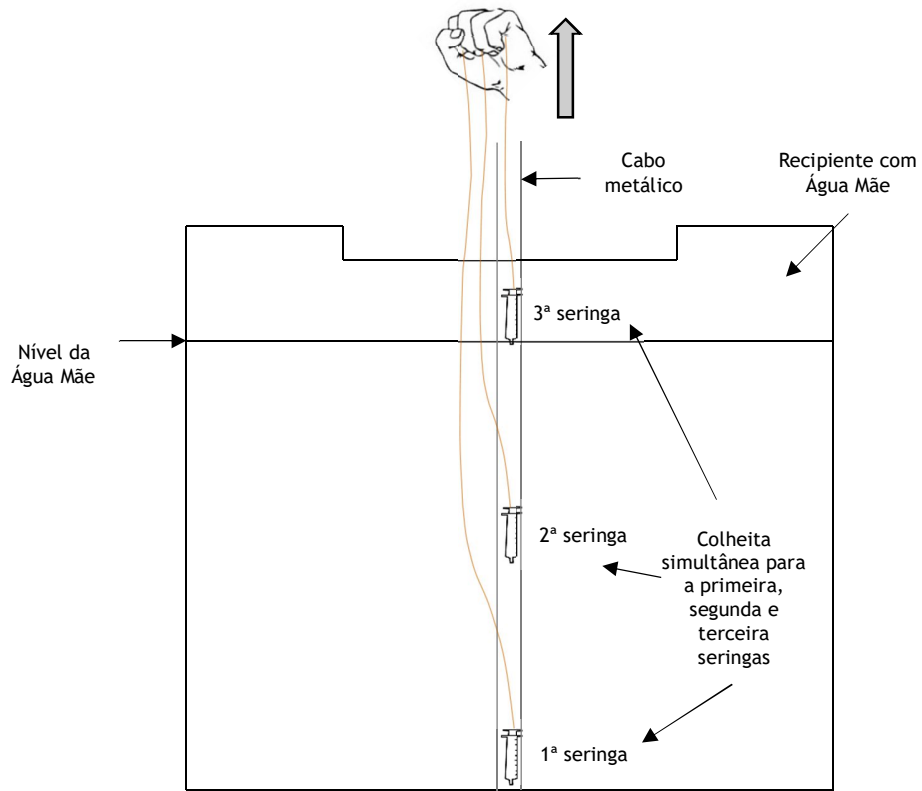


Fig.4.14 - Representação esquemática da primeira extração de água.

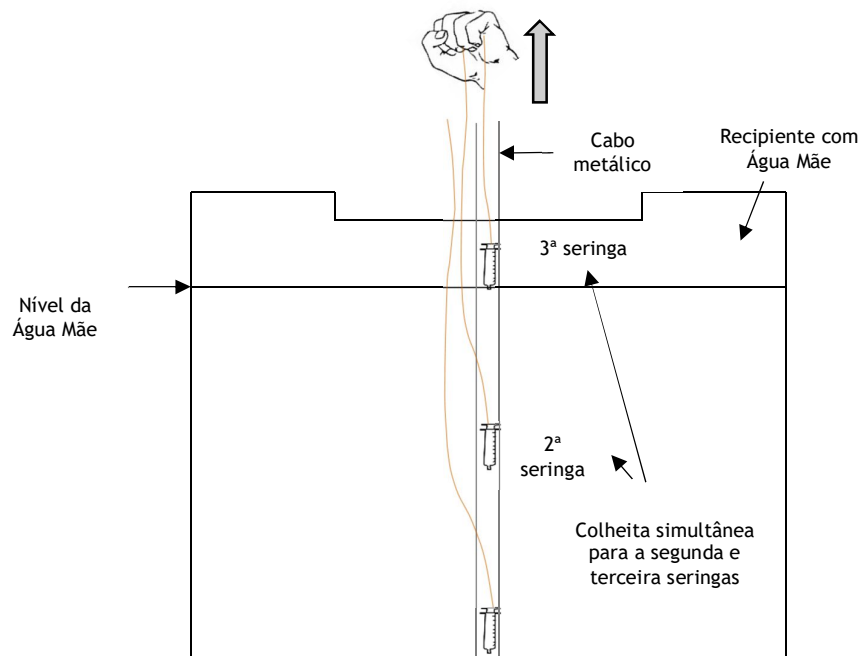


Fig.4.15 - Representação esquemática do primeiro momento da segunda extração.

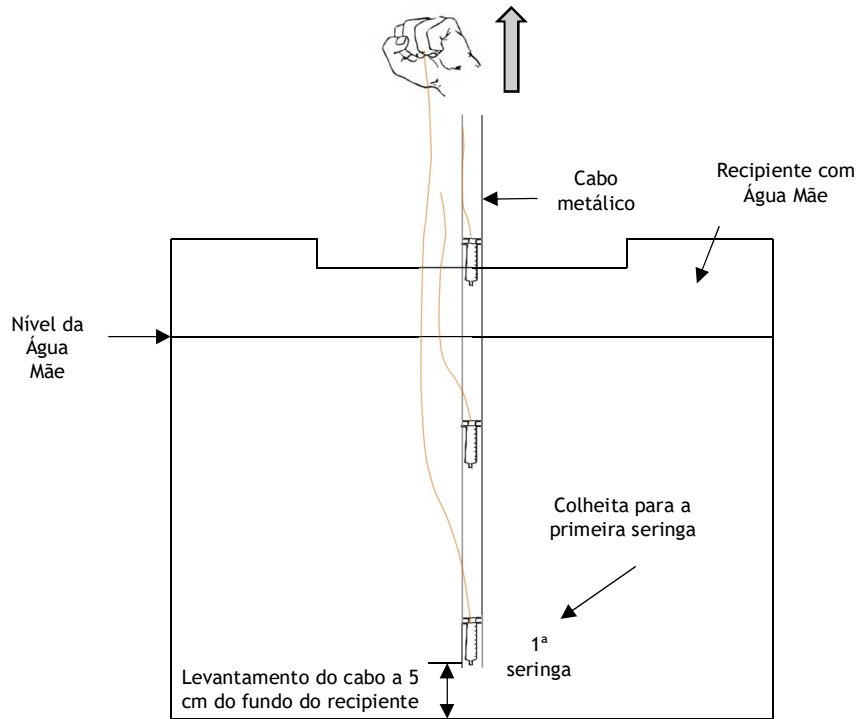


Fig.4.16 - Representação esquemática do segundo momento da segunda extração.



Fig. 4.17 - Momento em que se verte cuidadosamente a Água Mãe para cada copinho de 50 ml.

Após a recolha da Água Mãe para as seringas, segundo o método anteriormente supracitado, houve novas recolhas de Água Mãe do Recipiente Principal. As mesmas foram efetuadas para se proceder aos ensaios de Refinação/beneficiação e Separação e Granulométrico, juntamente com a Lama e Argila, bem como para as análises por Difração de raios X, visto que havia presença de pequenos cristais já formados na Água Mãe, contida no Recipiente Principal. Estes procedimentos serão abordados posteriormente na presente dissertação.

4.2. - Técnicas e Procedimentos Laboratoriais

Todo o trabalho prático laboratorial desenvolvido, referente à presente dissertação, decorreu no Departamento Geociências, da Universidade de Aveiro, em 3 laboratórios diferentes: Laboratório de Geotecnia, Laboratório de Geoquímica e Laboratório de Difração de Raios X.

No Laboratório de Geotecnia procedeu-se ao ensaio de Refinação/beneficiação e Separação, envolvendo: separação da Lama e da Argila, em material designado por “*Overflow*” (correspondendo a material mais fino) e “*Underflow*” (correspondendo a material mais grosseiro), usando um equipamento apropriado para o efeito e a um ensaio Granulométrico: peneiração, por via húmida, das amostras de Lama e Argila “*Overflow*” e “*Underflow*”. Para além dos ensaios de Refinação/beneficiação e Separação e de Granulometria, foi igualmente efetuado no Laboratório de Geotecnia: o estudo da Perda de Água das Amostras de Referência de Lama e de Argila.

No Laboratório de Geoquímica, procedeu-se à análise química da Água Mãe, tendo sido medidos os valores de pH, Condutividade, efetuada uma análise por Cromatografia Iónica, por Espectrometria de Absorção Atómica e por Espectrometria de Emissão de Chama.

No laboratório de Difração de Raios X, procedeu-se à análise da Sedimentação da fração fina das amostras de Lama e Argila “*Overflow*” e “*Underflow*” (*Sedigraph*), bem como à análise por Difração de raios-X, dos cristais formados: em tabuleiros, contendo amostra de Argila e Lama “*Overflow*” e “*Underflow*”; em recipientes de vidro após precipitação num resto de Água Mãe, nos mesmos; em amostras floculadas de Lama e Argila “*Overflow*” e “*Underflow*”; e por fim, análise de cristais que já se haviam formado na água recolhida do Recipiente Principal.

4.2.1. - Análise Granulométrica, e estudo da Perda de Água da Lama e da Argila

Na natureza encontram-se depósitos sedimentares de tamanho diverso, podendo variar desde a ordem de alguns micra (como se verifica nas argilas dos grandes fundos oceânicos), até à ordem de decímetros e metros de diâmetro (como nas moreias glaciárias), (Dias, J. A; 2004).

O estudo das dimensões das partículas é relevante pois permite obter indicações preciosas sobre a proveniência (rochas que lhes deram origem), sobre o transporte (onde se pode inferir a maturidade textural e a resistência das partículas à abrasão e alteração química) e também sobre os ambientes deposicionais (Dias, J. A; 2004).

A análise granulométrica consiste, portanto, na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação (Dias, J. A; 2004).

No contexto da presente dissertação houve um estudo da dimensão das partículas em três etapas diferentes:

- 1) Refinação/beneficiação e Separação da Argila e Lama em partículas “*Overflow*” e “*Underflow*”, usando um equipamento apropriado para o efeito. A Separação da

Argila e Lama em material “*Overflow*” e “*Underflow*” deu-se através do processo de elutrição e flutuação natural (Gomes, J.H; 2015);

- 2) Peneiração por via húmida das amostras “*Overflow*” e “*Underflow*” obtidas após o processo de Refinação/beneficiação e Separação usando peneiros de 500 µm, 355 µm, 250 µm, 180 µm, 125 µm, 90 µm, 63 µm e 45 µm;
- 3) Distribuição granulométrica da fração inferior a 63 µm, através de um analisador de tamanho de partículas com fonte de raios X, modelo *Sedigraph 5100*, que funciona segundo o método da sedimentação. Apesar de a peneiração por via húmida ter permitido a obtenção das partículas <45 µm, o aparelho *Sedigraph* começa sempre a efetuar uma medição da fração inferior a 63 µm, pelo que a quantidade de sedimento das frações compreendidas entre os 63 µm e os 45 µm deve ser reduzida, pelo procedimento da peneiração realizado antes.

A Perda de Água, das Amostras de Referência de Lama e da Argila, foi efetuada com o objetivo de se perceber como se comportou a consistência do sedimento ao longo do processo de desidratação. O processo da Perda de Água foi evidenciado através de um gráfico. Através deste processo foi possível efetuar cálculos do peso final seco, do peso da água da amostra, fração de água na amostra, fração em peso de sólidos na amostra e diluição na amostra. Tais cálculos foram posteriormente extrapolados para o caso da Argila e Lama, utilizadas como fonte de alimentação, no processo de Refinação/beneficiação e Separação de partículas, que posteriormente viria a dar origem às amostras “*Overflow*” e “*Underflow*”, tanto da Argila como da Lama e encontram-se discriminados no capítulo 5, da presente dissertação, referente aos Resultados e Discussão.

4.2.1.1. - Perda de Água das Amostras de Referência de Lama e Argila

Das amostras recolhidas em campo de Argila e da Lama, uma pequena porção de ambas foi colocada numa cápsula de porcelana e posteriormente levada a secar na estufa a cerca de 50°C, durante alguns dias, para proceder à análise da Perda de Água. No caso da Argila: houve uma pesagem de 38.5g de amostra para uma cápsula de porcelana, com o peso de 120.9 g. No caso da Lama: houve uma pesagem de 57.6 g de amostra para uma cápsula de porcelana, com o peso de 82.6 g. Essas amostras foram denominadas como Amostras de Referência, sem terem sofrido, portanto, nenhum tratamento físico e químico, pelo que poderiam vir a servir de base para futuras comparações com as amostras usadas para o restante procedimento laboratorial.

4.2.1.2. - Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em “*Overflow*” e “*Underflow*”

Antes do procedimento de Refinação/beneficiação e Separação da Lama, houve uma medição da densidade da Água Mãe do Recipiente Principal, sendo que foi deste que se

retirou a água para o procedimento de refinação/beneficiação e Separação. Para medir a densidade, o procedimento empregue foi o seguinte:

- Recolha de Água Mãe superficial do Recipiente Principal para um copo;
- Colocação de um outro copo numa balança e taragem da mesma;
- Despejamento da Água Mãe do copo inicial para o segundo copo;
- Anotação do valor da massa no ecrã da balança e do volume da Água Mãe que se encontrava no copo;
- Cálculo da densidade através da divisão das grandezas: massa e volume.

Seguidamente à medição da densidade procedeu-se à Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em partículas “*Overflow*”, correspondentes à fração fina e “*Underflow*”, correspondentes à fração mais grosseira, tal como já havia sido mencionado anteriormente, que ocorreu em dois estágios diferentes:

- 1) Homogeneização e desagregação prévia das partículas num agitador mecânico, ver figuras 4.18 e 4.19;
- 2) Refinação/beneficiação e Separação das partículas em “*Overflow*” e “*Underflow*”, num equipamento que tira partido da aplicação das técnicas de elutriação e flutuação natural, ver figura 4.20.

No primeiro estágio, o procedimento foi o seguinte:

- 1) Pesagem de 375 g de Lama e de 375 g de Argila, sendo que, cada uma das amostras foi colocada num copo diferente, com capacidade de 2.5 l;
- 2) Colocação de Água Mãe proveniente do Recipiente Principal, em cada copo, até perfazer os 2.5 l;
- 3) Repetição de 1) e 2);
- 4) Pesagem de 300 g de Lama e de 300 g de Argila, sendo que, cada uma das amostras foi colocada num copo diferente, com capacidade de 2 l;
- 5) Colocação de Água Mãe proveniente do Recipiente Principal, em cada copo, até perfazer os 2 l;
- 6) Agitação dos 3 copos contendo a polpa (mistura da Água Mãe com a Argila) e dos outros 3 copos contendo a outra polpa (mistura da Água Mãe com a Lama), um por sua vez, num agitador mecânico de marca *Heidolph Retsch*.



Figs. 4.18 e 4.19 - Imagem da agitação de um dos copos da polpa contendo Lama (fig. 4.18, à esquerda). Imagem da agitação de um dos copos da polpa contendo Argila (fig. 4.19, à direita).

No total obtiveram-se 7 litros de Água Mãe com 1050g de amostra tanto para a polpa contendo Lama, como para a polpa contendo Argila. Toda esta quantidade será colocada na fonte de alimentação do equipamento desenvolvido para Refinar/beneficiar e Separar as partículas (estágio 2). Em primeiro lugar procedeu-se à Refinação/beneficiação e Separação da “Lama Primavera” e posteriormente deu-se a Refinação/beneficiação e Separação da “Argila Aveiro”.

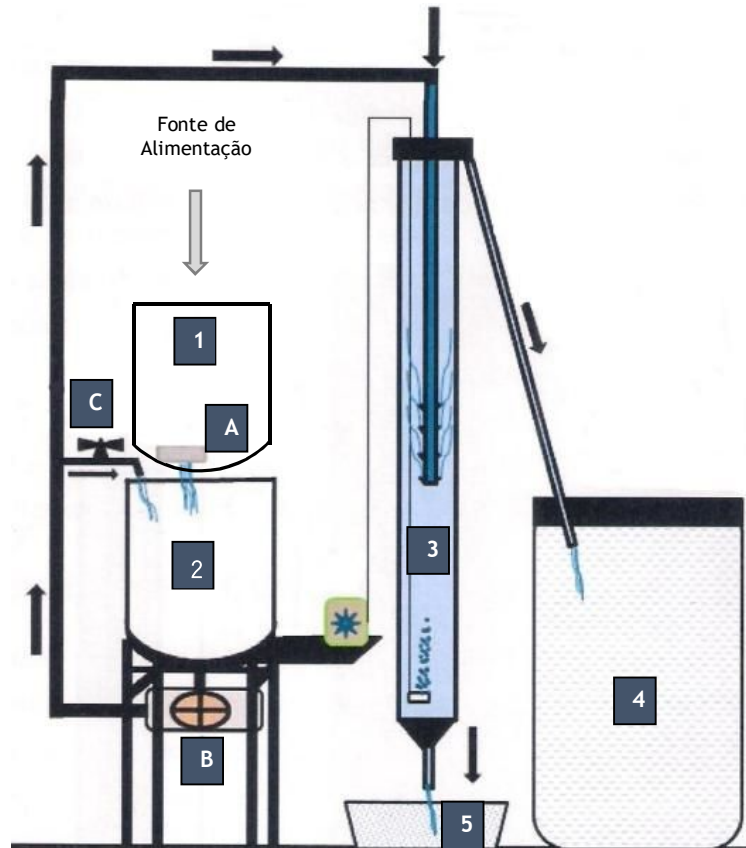


Fig. 4.20 - Equipamento desenvolvido no âmbito do trabalho de investigação de (Gomes J.H; 2015) e que também foi utilizado no âmbito da presente dissertação para Refinar/beneficiar e Separar a Lama e a Argila.

Descrição do procedimento empregue no segundo estágio, tendo como base o esquema técnico do equipamento para Refinar/beneficiar e Separar a Lama e a Argila da fig.4.21

- 1) Verter os recipientes que contêm a polpa para um reservatório, que funciona como fonte de alimentação do equipamento (número1), contendo um crivo de 500 μm (letra A), e deixar que a polpa chegue a outro reservatório (número 2), após a retenção do material superior a 500 μm no crivo;
- 2) Após a polpa se encontrar no reservatório (número 2), é ligada a bomba (letra B), para que a polpa se possa deslocar no percurso de tubagem (tubo e setas a negro) até ao tubo de refinação (número 3). No percurso de tubagem existe uma torneira (letra C), cuja função é criar uma corrente de retorno, para ajustar o caudal de entrada de polpa no tubo de Refinação/beneficiação, para que não ocorra vazamento quando a polpa chegue ao topo desse tubo;
- 3) Findo o percurso de tubagem, a polpa entra no tubo de Refinação/beneficiação, mais concretamente no seu tubo interno. A meio deste, existem umas saliências apontadas para cima. É precisamente a partir dessas saliências que a polpa é libertada do tubo interno para o tubo de Refinação/beneficiação e se dá o fenómeno de elutriação (separação de areias e outros materiais mais grosseiros, usando corrente de água de velocidade regulável). Após a ocorrência da libertação da polpa e, conseqüentemente do processo de elutriação, gera-se um fluxo ascendente no tubo de Refinação/beneficiação, contrário à queda natural das partículas. À medida que a polpa vai subindo, ocorre flutuação natural, potenciada pela libertação de bolhas de ar no fundo do tubo de Refinação/beneficiação;
- 4) Quando a polpa chega ao topo com o material fino, designado “*Overflow*”, entra noutro tubo fino e é, através dele, despejada no reservatório de recolha (número 4);
- 5) O material mais grosseiro, designado “*Underflow*”, que não ascendeu e que, pelo contrário desceu e saiu pela base do tubo de Refinação/beneficiação, foi encaminhado para o reservatório de recolha (número 5).

Nota: Este procedimento de funcionamento do equipamento para Refinar/beneficiar e Separar a Lama e a Argila foi descrito baseado no trabalho de investigação de Gomes, J.H; (2015).



Legenda:

- 1) Reservatório com crivo que funciona como fonte de alimentação
- 2) Reservatório, a partir do qual ocorre a bombagem
- 3) Tubo de Refinação/beneficiação dos materiais devido a elutriação, flutuação natural e libertação de bolhas de ar
- 4) Reservatório de recolha do material "Overflow"
- 5) Reservatório de recolha do material "Underflow"
- A) Crivo com abertura de malha de 500 μ m
- B) Bomba
- C) Torneira: controlo manual do caudal para o tubo de Refinação/beneficiação

Fig.4.21 - Esquema técnico do equipamento para Refinar/beneficiar e separar a Lama e a Argila; Adaptado de (Gomes, J.H; 2015).

Na figura 4.22, pode ver-se, com maior pormenor, com recurso aos dedos indicadores, o local de libertação da polpa, onde ocorre o fenómeno de elutriação, na secção intermédia do tubo de Refinação/beneficiação, bem como o local de libertação de bolhas de ar, na secção inferior do tubo de Refinação/beneficiação.



Fig. 4.22 - Imagem onde se observam os locais de saída da polpa (secção intermédia) e das bolhas de ar (secção inferior); Imagem retirada de (Gomes, J. H; 2015).

Após o processo de Refinação/beneficiação e Separação da “Lama Primavera” e da “Argila de Aveiro” através do equipamento supracitado, as polpas foram vertidas para outros recipientes, para que se pudesse desenvolver o restante procedimento laboratorial. A Água Mãe que restou daquele processo ficou a repousar à temperatura ambiente para que se pudesse verificar se a partir dela se poderiam formar cristais.

No caso da Lama: obtiveram-se 2910ml de polpa “*Overflow*” e 3000 ml de polpa “*Underflow*”, sendo que houve uma rejeição de 1090ml. No caso da Argila: obtiveram-se 3050ml de polpa “*Overflow*” e 3170 ml de polpa “*Underflow*”, sendo que houve uma rejeição de 780ml. Tanto o material “*Overflow*” como “*Underflow*” da “Lama Primavera” e da “Argila Aveiro” foi distribuído por recipientes, tabuleiros e provetas, usando o mesmo procedimento. Este encontra-se abaixo descrito e deve ser acompanhado pela visualização dos fluxogramas das figuras 4.23 e 4.24.

Procedimento empregue na distribuição de material “Overflow” e “Underflow”
pelos recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficiação e
Separação no equipamento

A distribuição das polpas “Overflow” e “Underflow” tanto da Lama como da Argila foi efetuada para: proveta a), tabuleiro b), copo c) e por fim para um copo d). É de realçar que tanto para a proveta a), o copo c) e para o copo d) a taragem da balança já se encontrava efetuada, antes que a polpa fosse vertida. Assim, mediu-se a massa da polpa e leu-se o volume da polpa em ml. Com essas grandezas foi possível calcular o peso específico para cada amostra. No caso do tabuleiro b), a polpa não pôde ser vertida diretamente para o seu interior, porque se assim fosse, não se teria a noção do volume em ml da polpa. Assim sendo, a polpa foi vertida primeiramente para um copo, para se saber a quantidade de volume em ml da mesma. De seguida, tarou-se a balança, antes de lá se colocar o tabuleiro, e verteu-se depois o conteúdo do copo para o tabuleiro, tendo-se apontado a massa da polpa. Com essas grandezas foi possível calcular o peso específico para cada amostra, tal como aconteceu anteriormente. Após toda esta distribuição da polpa pelos recipientes: copos, tabuleiros e provetas, verificou-se que ocorreu floculação na proveta a) nas polpas “Overflow” e “Underflow”, tanto no caso da Lama como da Argila. Desse modo, todos os floculados das provetas a), foram retirados e vertidos para um copo a)F, após a taragem da balança efetuada, sendo que o volume de polpa foi lido e o peso da polpa medido, para proceder depois ao cálculo do peso específico. Após estas medições, o copo a)F foi introduzido na estufa para se visualizar o aparecimento de cristais. A polpa a)R, (não floculada, restante), foi vertida primeiramente para um copo, para se saber a quantidade de volume em ml e, de seguida, para o tabuleiro, após taragem da balança, tendo-se apontado a massa da polpa, tal como já havia acontecido no caso do tabuleiro b), abordado anteriormente, para depois também se poder calcular o peso específico. O tabuleiro a)R foi colocado ao ar livre e devidamente protegido, no departamento Geociências, para se verificar o aparecimento de cristais. O conteúdo do tabuleiro b) ficou a repousar à temperatura ambiente, no laboratório de Geotecnia, para se estudar o aparecimento de cristais, o conteúdo do copo c) foi utilizado para ensaio Granulométrico e o conteúdo do copo d) foi vertido para uma nova proveta a)2, permanecendo como amostra de reserva e sem tratamento adicional, para o caso de haver a necessidade de ser utilizada no caso de perdas de amostras.

A Água Mãe restante de todo este processo de Refinação/beneficiação e Separação, ficou a repousar num recipiente de vidro, para constatar a possibilidade de aparecimento de cristais, tal como já havia sido referido anteriormente.

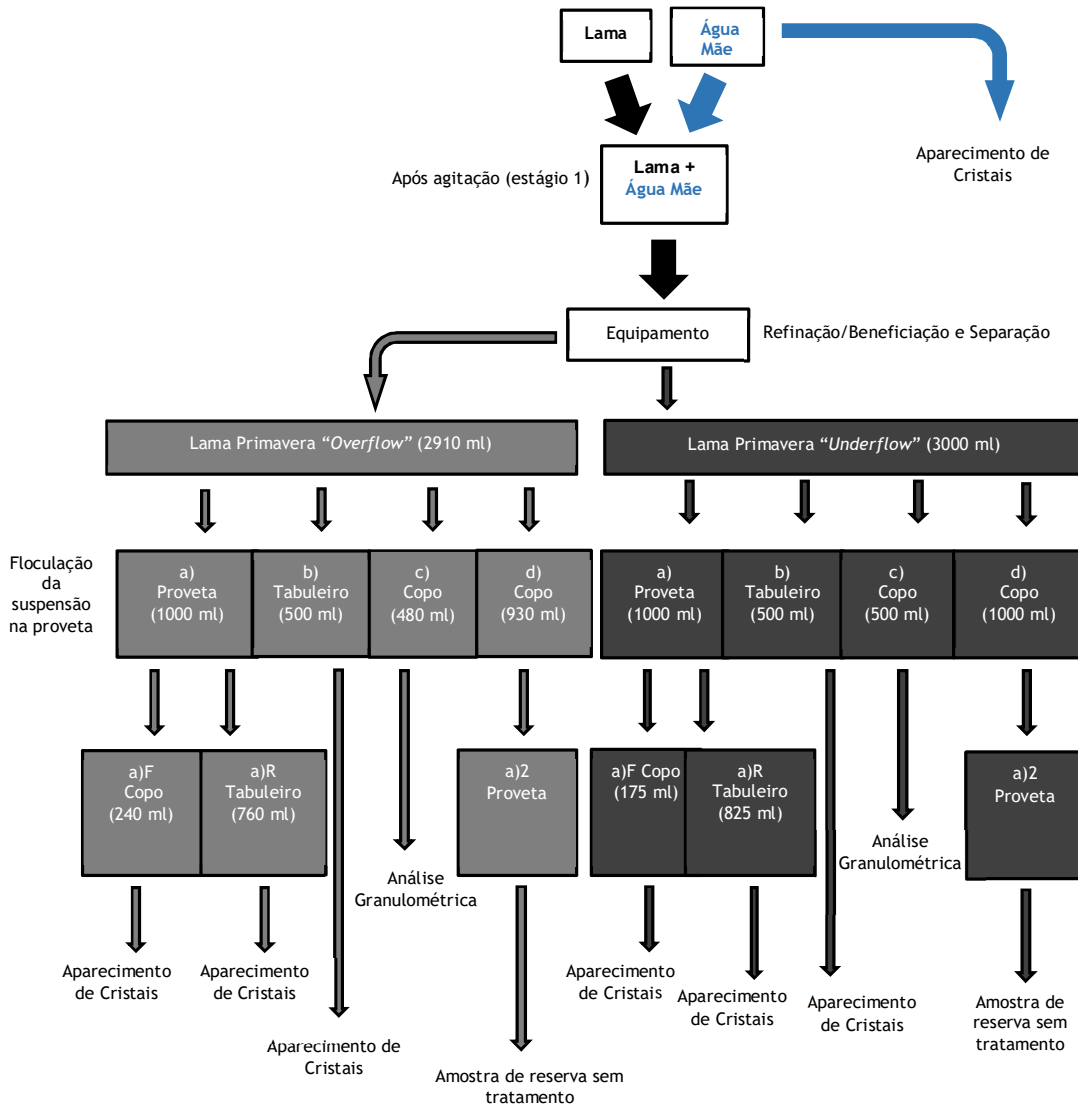


Fig.4.23 - Fluxograma mostrando o procedimento empregue na distribuição do material "Overflow" e "Underflow" e da Água Mãe pelos recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficição e Separação da Lama.

Nota: No caso da "Lama Primavera" "Overflow", optou-se por adicionar 70 ml de Água Mãe à proveta a)2, para perfazer os 1000 ml, que é a capacidade da proveta. Embora se trate de uma amostra de reserva, achou-se por bem fazer este adiconamento, para que, no caso de a amostra ser necessária, se tirar partido da capacidade total da proveta a)2.

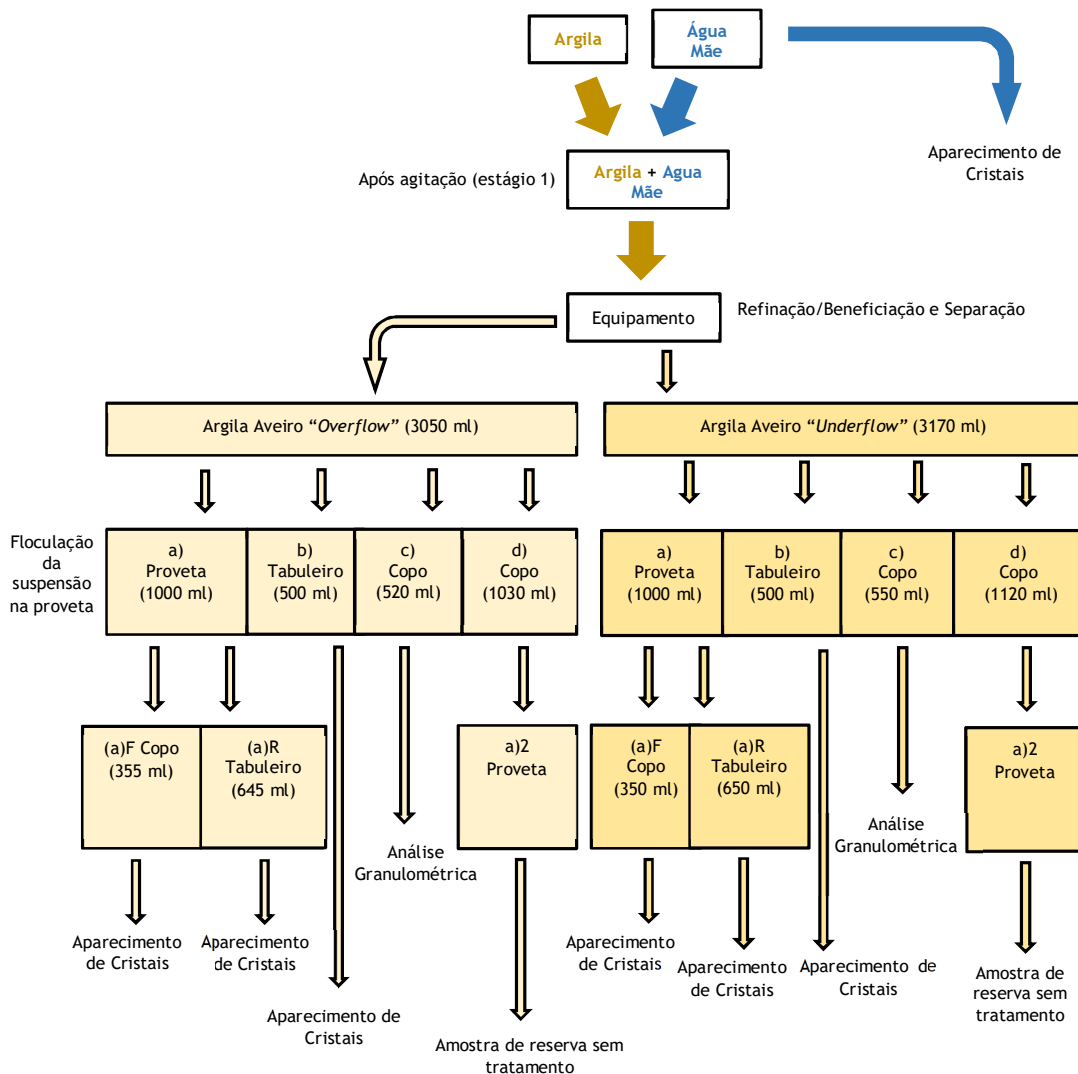


Fig. 4.24 - Fluxograma mostrando o procedimento empregue na distribuição do material “Overflow” e “Underflow” e da Água Mãe pelos recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficição e Separação da Argila.

Após a realização deste processo de Refinação/beneficição e Separação foram também efetuados cálculos relativamente à polpa contendo a Argila e relativamente à polpa contendo Lama. Esses cálculos referem-se nomeadamente ao peso do licor, peso dos sólidos, peso dos líquidos, peso da polpa, e por fim diluição na polpa. Esses cálculos também são obtidos após uma extrapolação efetuada com o auxílio do estudo da perda de água das amostras de referência. Os cálculos acima supracitados encontrar-se-ão no capítulo 5 referente aos Resultados e Discussão, da presente dissertação.

4.2.1.3. - Separação Granulométrica por via húmida das Amostras “*Overflow*” e “*Underflow*”

A análise Granulométrica, por via húmida, das amostras “*Overflow*” e “*Underflow*”, contidas no copo c), após o procedimento de Refinação/beneficiação e separação, foi efetuada utilizando uma série de peneiros da marca *Retsch*, com aberturas de malha de 500 μm , 355 μm , 250 μm , 180 μm , 125 μm , 90 μm , 63 μm e 45 μm . O primeiro peneiro utilizado foi o de 500 μm . Tanto a polpa contendo a Lama “*Overflow*” e “*Underflow*”, como a polpa contendo a Argila “*Overflow*” e “*Underflow*” foram vertidas para um recipiente com um funil, passando primeiro no peneiro 500 μm . Toda a amostra passou por esse peneiro e funil, até chegar ao recipiente. De seguida verteu-se o conteúdo desse recipiente para um outro, passando desta vez pelo peneiro 355 μm e por outro funil. Neste peneiro ficou retida amostra. Desse modo, o mesmo foi levado a secar na estufa a cerca de 50°C e o conteúdo restante peneirado, foi vertido para mais um recipiente, passando pelo peneiro 250 μm com o funil, e assim sucessivamente, até se obter o conteúdo inferior a 45 μm . Foi utilizada também água destilada para ajudar no processo de passagem da amostra pelos peneiros. Todo o conteúdo que ficava retido nos peneiros era levado a secar na estufa. Depois de seco, com a ajuda de uma espátula, vertia-se a amostra para um copinho pequeno, ficando aí armazenada. O conteúdo inferior a 45 μm depois de seco e de colocado no copinho foi utilizado posteriormente para analisar a distribuição Granulométrica da fração fina. Seguidamente encontram-se quatro esquemas explicativos (figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28) de todo o processo de peneiração por via húmida.

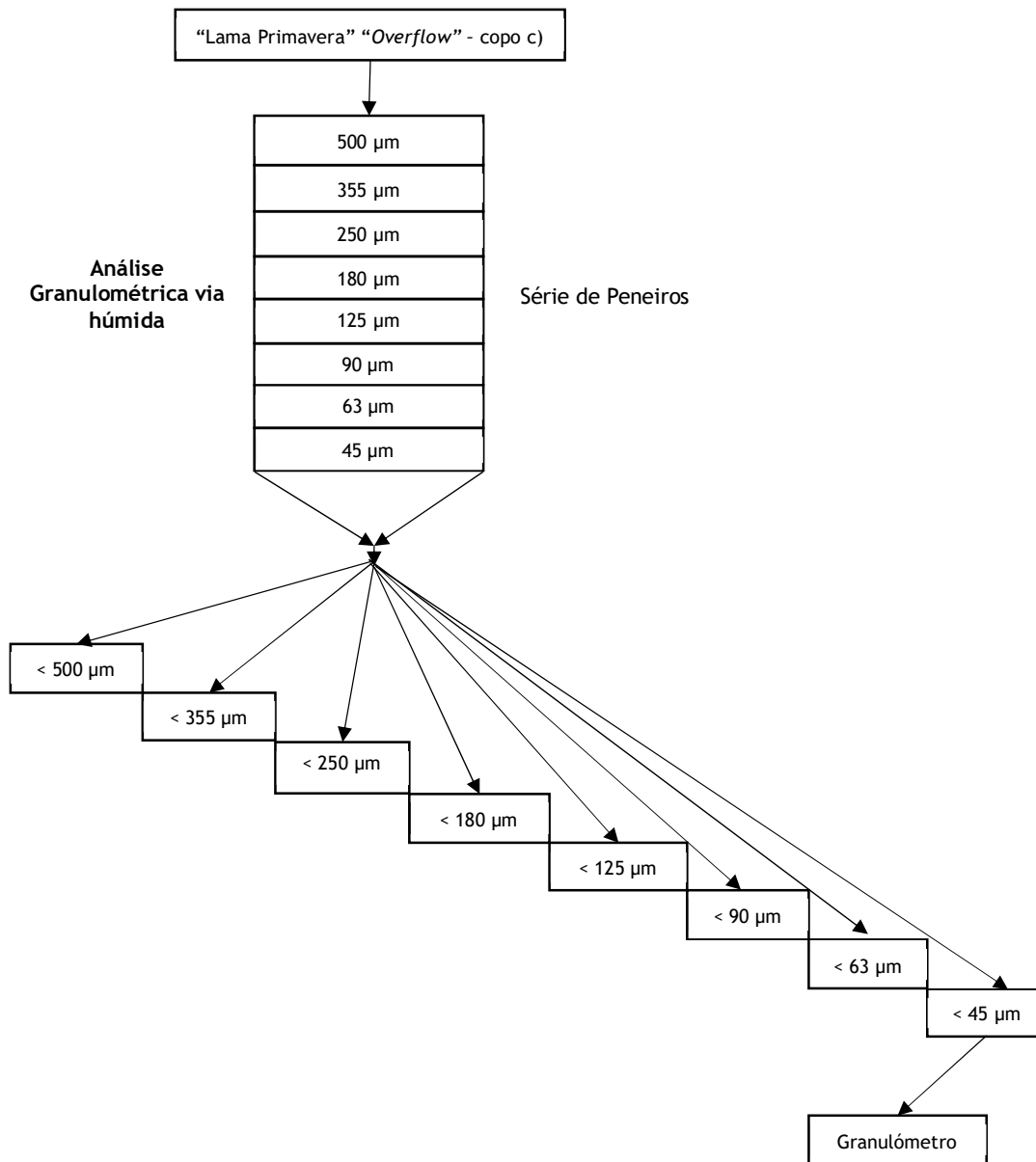


Fig. 4.25 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na "Lama Primavera" "Overflow" - copo c), (adaptado de Gomes, J.H; 2015).

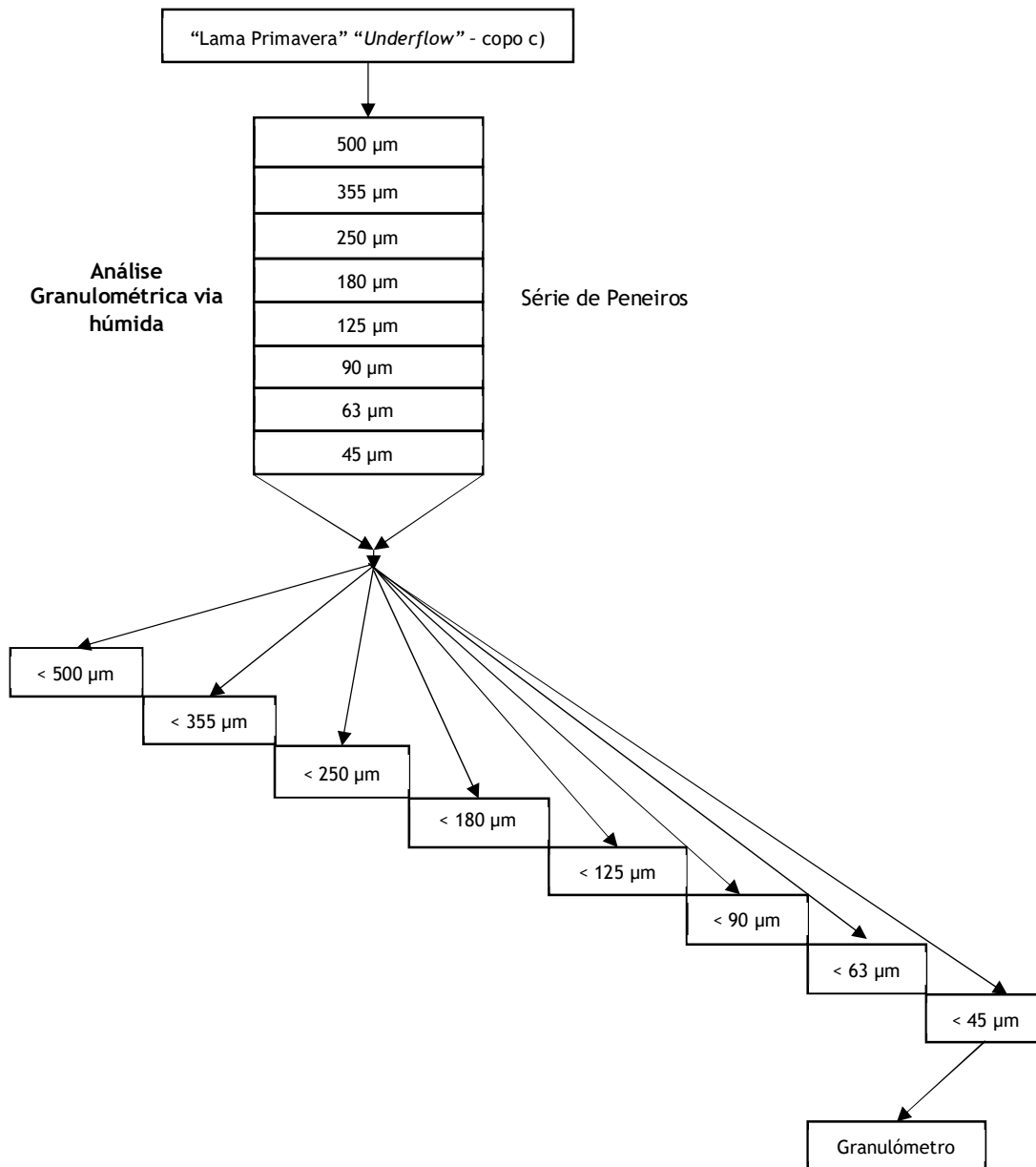


Fig. 4.26 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na "Lama Primavera" "Underflow" - copo c), (adaptado de Gomes, J.H, 2015).

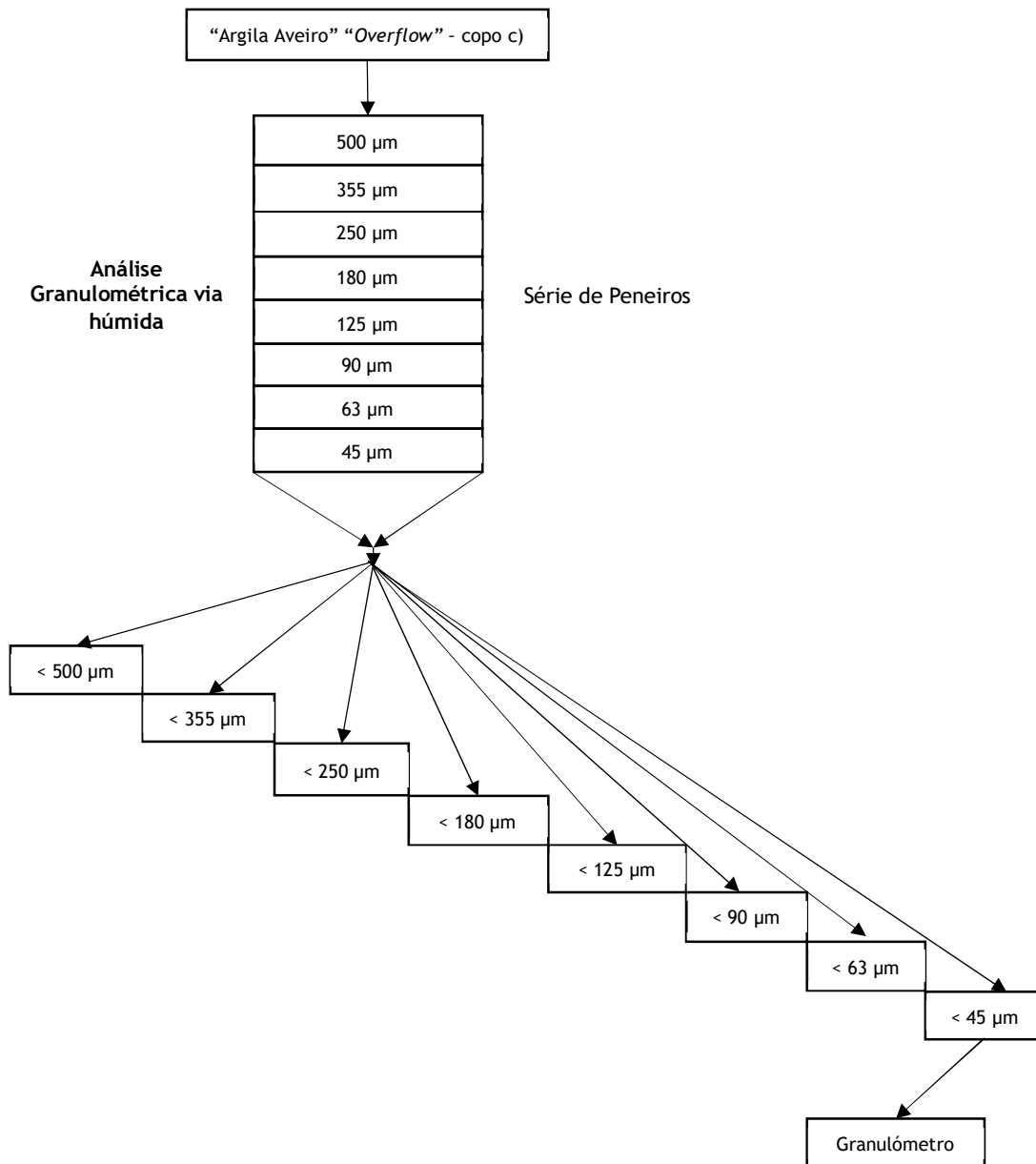


Fig. 4.27 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na "Argila Aveiro" "Overflow"- copo c), (adaptado de Gomes, J.H; 2015).

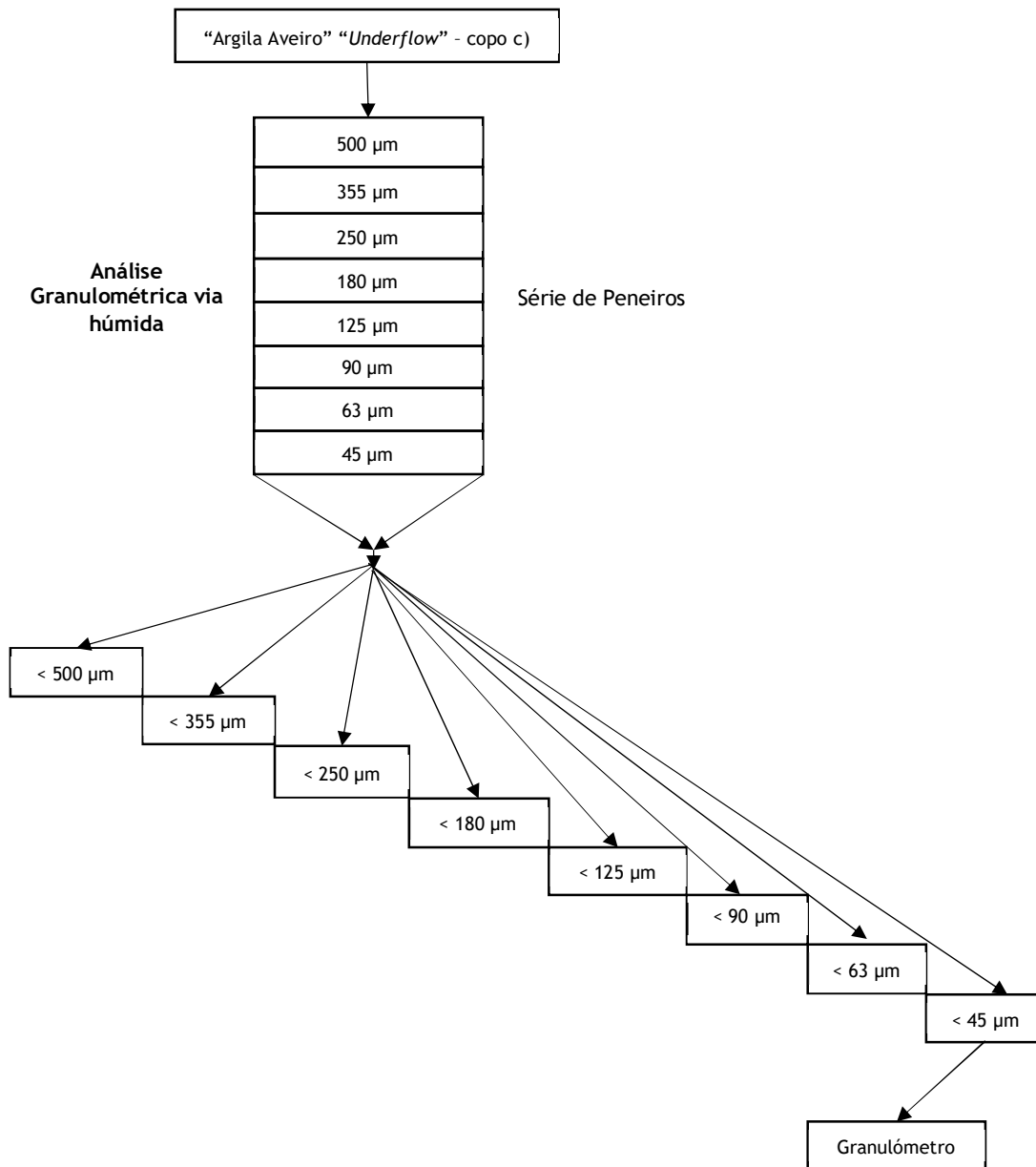


Fig. 4.28 - Esquema adotado na realização da análise Granulométrica por via húmida na “Argila Aveiro” “Underflow“- copo c), (adaptado de Gomes, J.H, 2015).

4.2.1.4. - Separação Granulométrica da fração fina das amostras “Overflow” e “Underflow”

Terminada a separação Granulométrica por via húmida, procedeu-se à separação da fração fina. Para este processo foi necessário centrifugar as amostras de Lama e de Argila primeiro, para que se pudesse estudar e analisar a fração fina das amostras, sem que ocorresse floculação.

Processo de centrifugação e lavagem da Argila (“Overflow” e “Underflow”) e Lama (“Overflow” e “Underflow”):

- 1) Pesagem de 5g de amostra correspondente à fração <45 µm após a sua secagem na estufa;
- 2) Colocação da amostra num tubo de plástico e encher com água destilada. Todos os tubos devem conter a água destilada toda ao mesmo nível;
- 3) Colocação dos tubos de forma igualmente distribuída na centrífuga durante 5 minutos a 4000 rpm (rotações por minuto);
- 4) Retirar líquido sobrenadante e substituir por água destilada “fresca” novamente com todos os tubos contendo a mesma altura de água;
- 5) Colocação no Ultrassom durante 10 seg.

Este processo foi repetido 20 vezes para o caso da “Argila Aveiro” “Overflow”, 14 vezes para a “Argila Aveiro” “Underflow”, 6 vezes para a amostra de “Lama Primavera” “Overflow” e 6 vezes também para a “Lama Primavera” “Underflow”, pelo facto de estarem a flocular bastante.

Tendo terminado o processo de centrifugação e lavagem das amostras, procedeu-se então à análise da fração fina utilizando um granulómetro baseado na Difração de Raios X, da marca *Micromeritics, Sedigraph* modelo 5100. Este aparelho é um analisador de tamanho de partículas, com fonte raios X, funcionando segundo o método da sedimentação. Para o seu funcionamento, é utilizado um feixe de raios X de baixa energia e um detetor para proceder à determinação da distribuição dos tamanhos e da velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes), numa célula que contém um líquido de sedimentação (hexametáfosfato de sódio a 1 %), que funciona também como desfloculante. O registo do tamanho de partículas é feito com um diâmetro esférico equivalente (d.e.e.), (Henriques, S. P; 2014).

Para que se pudesse efetuar e analisar a fração fina através do aparelho citado no parágrafo anterior foram utilizadas 3.5 g de amostra, 50 ml de Hexametáfosfato de Na, a 1% e a homogeneização das amostras foi feita durante 20 segundos no Ultrassom.

4.2.2. - Análise Mineralógica de cristais por Difração de Raios X

A Difractometria de Raios X (DRX) é uma técnica analítica que fornece informações quanto à identificação e quantificação dos minerais presentes nos materiais geológicos (Gomes, J.H; 2015).

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico Alemão W. K. Roentgen (Terroso, D. L; 2005). São radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. Gozam de propriedades importantes: penetram em matéria opaca à luz visível; ativam emulsões fotográficas e alvos fluorescentes; não são afetados por campos elétricos ou magnéticos; são refletidos, difratados, refratados e polarizados; têm ação sobre células vivas; são absorvidos

diferentemente pela matéria, etc. Os comprimentos de onda dos raios X são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda da luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações (Terroso, D. L; 2005).

Numa substância, os átomos dispõem-se regularmente numa rede tridimensional. Dado que as distâncias reticuladas são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X, um cristal atua como uma rede de difração de raios X. Em determinadas condições, os elétrons de cada átomo difundem a radiação de modo coerente dando origem a que, em certas direções, as ondas difundidas estejam em fase simultaneamente. Um feixe monocromático de raios X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais sofre difração sempre que se verifique a equação de Bragg (Terroso, D. L; 2005):

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \text{ em que}$$

d_{hkl} - afastamento entre dois planos do cristal;

θ - Ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) refletos do cristal;

λ - comprimento de onda dos raios X;

n - ordem dos raios X difratados.

Em resultado da difração originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto, são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento, (Terroso, D. L; 2005).

Neste método utiliza-se um detetor muito sensível aos raios X para receber a radiação difratada. O detetor é montado sobre o braço móvel de um goniómetro ligado ao porta-amostras por um sistema de engrenagens que comunica ao detetor uma velocidade angular dupla da do porta-amostras. Desta maneira realiza-se automaticamente a focalização da radiação difratada. Os registos difractométricos ou difractogramas, traduzem diretamente a intensidade das riscas de difração, os picos, em função do ângulo de difração 2θ . Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, ângulo 2θ inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, seleção da altura de impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento, constante de tempo, escala de registo e velocidade do papel de registo (Terroso, D. L; 2005).

Para a obtenção dos difratogramas correspondentes aos cristais, em estudo, no contexto da presente dissertação, utilizou-se um equipamento da marca *Philips X' Pert PW3040/60* e o software *X' Pert 2.0*.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*) que contêm dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores que correspondem às diversas difrações ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades que correspondem às difrações e ainda outros dados informativos. Também houve recurso às tabelas do livro editado por

Brindley & Brown (1980), bem como à interpretação de fichas de minerais específicas, para identificação complementar dos difractogramas (Terroso, D. L; 2005).

Pela instabilidade dos cristais em estudo, foram identificados em cada difractograma, os minerais cujos picos mais intensos e plurais estavam presentes, e registados numa tabela, juntamente com os valores de d_{hkl} e intensidade relativa teórica correspondentes. Estas tabelas encontrar-se-ão no capítulo 5 da presente dissertação, correspondente aos Resultados e Discussão.

4.2.2.1- Análise Mineralógica de cristais retirados do Recipiente Principal

Como já foi abordado anteriormente, houve extrações de Água Mãe do Recipiente Principal, situado no piso -1 do Departamento Geociências, da Universidade de Aveiro, com o intuito de proceder a uma análise do ponto de vista químico, bem como para a realização dos restantes procedimentos laboratoriais. Para além das extrações de água anteriores, houve igualmente extração de cristais, previamente formados, no fundo do Recipiente Principal, com o intuito de identificar a mineralogia a eles associada. Para o efeito foi usada uma pá metálica com um cabo de madeira, ver figura 4.29. Na figura pode ver-se um gel viscoso de cor escura envolvendo os cristais, o que indica a presença de matéria orgânica. Os cristais mais significativos extraídos com recurso à pá, foram depositados num tabuleiro, depois de devidamente separados do gel viscoso, para mais tarde serem analisados à lupa, bem como por Difração de Raios X. Assim, com uma pinça adequada, foram retirados do tabuleiro alguns dos cristais e colocados num vidro de relógio, para análise à lupa. Os cristais que ficaram no tabuleiro a repousar, à temperatura ambiente, acabaram por desaparecer, devido à sua grande instabilidade perante o tempo húmido que se fazia sentir. Os cristais que foram analisados à lupa e que se encontravam no vidro de relógio, foram posteriormente colocados num excicador, para se encontrarem isolados da temperatura ambiente, e assim não correrem o risco de se começarem a desformar, com a finalidade de serem analisados, posteriormente, por Difração de Raios X. Os cristais analisados por Difração de Raios X foram denominados por “Bastonete” e “Cubo”, ver figura 4.30 e por “Aguilha”, ver figura 4.31.



Fig. 4.29 - Momento da extração dos cristais do fundo do Recipiente Principal com recurso a pá metálica e cabo de madeira.

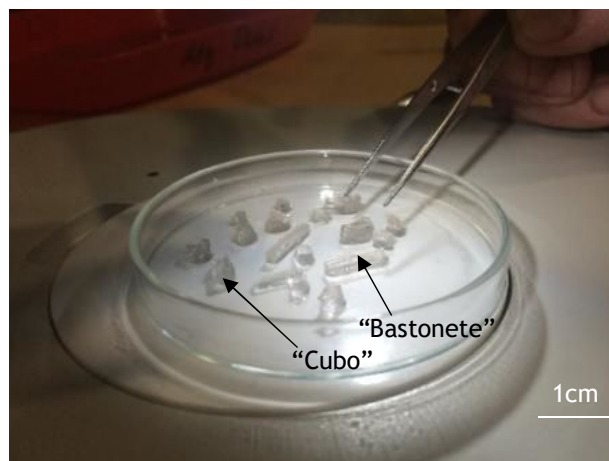


Fig. 4.30 - Amostras de "Cubo" e "Bastonete" analisadas por Difração de Raios X.



Fig. 4.31 - Amostra de "Agulha" analisada por Difração de Raios X.

4.2.2.2. - Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras floculadas "Overflow" e "Underflow"

Após a conclusão do processo de Refinação/beneficiação e Separação dos materiais, utilizando um equipamento adequado para o efeito, tal como já foi anteriormente abordado, a polpa que continha sedimento floculado: a)F foi levada a secar, na estufa, a uma temperatura de 50°C, com o objetivo de se visualizar a formação de cristais de Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Com o tempo, o sedimento foi depositando no fundo do recipiente, sendo que a Água Mãe sobrenadante foi retirada para facilitar o processo de secagem. Para que os cristais ficassem mais visíveis, que era algo que até então não estava a acontecer, a temperatura da estufa foi subida até aos 100°C, para que depois de bem visíveis, pudessem ser retirados para análise. Apesar de ser uma temperatura que se encontra fora do campo de estabilidade da Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), encontra-se dentro do campo de estabilidade da Kieserite ($MgSO_4 \cdot H_2O$), tratando-se também de Sulfato de Magnésio e, portanto, de interesse para o estudo da presente dissertação.

Foi efetuada uma vigia nos recipientes para assegurar que não ocorria evaporação dos cristais ou mudança da estrutura cristalina dos mesmos. Quando se verificou uma crosta de cristais, na parte superficial do sedimento floculado, essa mesma foi retirada cuidadosamente com uma espátula e colocada num vidro de relógio. Após este procedimento, os vidros de relógio foram imediatamente colocados num excicador para que a crosta de cristais não começasse a perder água. A partir daí, cada uma das crostas de cristais inerentes tanto à Lama como à Argila foi passada, por Difração de Raios X, para determinar a mineralogia presente. Nas figuras abaixo (4.32, 4.33, 4.34, 4.35), podem ver-se o momento em que se coloca as crostas de cristais, raspadas do restante floculado, no porta-amostras, para se proceder à análise de Difração de Raios X.



Fig.4.32 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Overflow*”.

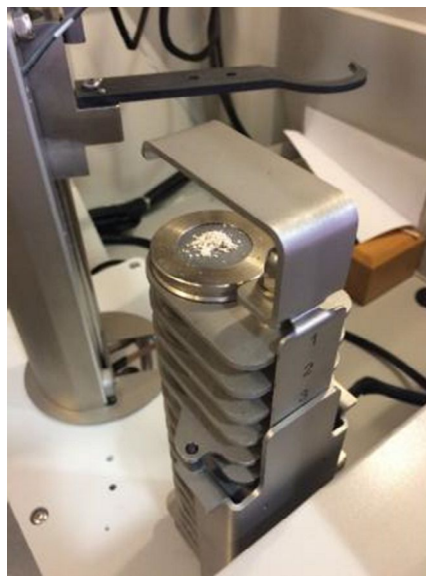


Fig.4.33 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Underflow*”.

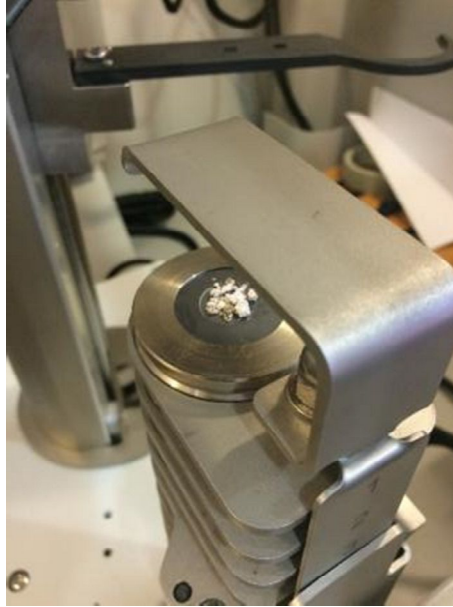


Fig.4.34 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “*Overflow*”.



Fig.4.35 - Colocação, no porta amostras do Difractómetro, da amostra das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “*Underflow*”.

4.2.2.3. - Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras “*Overflow*” e “*Underflow*” a repousar em tabuleiro

Uma vez mais, o procedimento referente à análise mineralógica dos cristais formados em amostras a repousar em tabuleiro decorreu após a conclusão do processo de Refinação/beneficiação e Separação dos materiais, utilizando um equipamento adequado para o efeito. Observando os fluxogramas expostos na secção 4.2.1.2, mostrando o procedimento empregue na distribuição do material “*Overflow*” e “*Underflow*” pelos

recipientes, tabuleiros e provetas após o processo de Refinação/beneficiação e Separação, confere-se que, tanto a polpa a)R, como a polpa b) foram vertidas para tabuleiros. Nos tabuleiros com a polpa a)R (polpa não floculada restante), que ficaram a secar ao ar livre, no departamento Geociências devidamente protegidos, não se formaram cristais. Nos tabuleiros b), que ficaram a repousar dentro do laboratório de Geotecnia à temperatura ambiente, formaram-se cristais e portanto os mesmos foram analisados por Difração de Raios X. Estes cristais formaram-se durante a Primavera, no mês de Abril, em condições de humidade baixa e temperatura ambiente a rondar os 15°C e os 18°C. Os cristais foram retirados cuidadosamente dos tabuleiros, que continham as polpas, com uma espátula e lavados com água destilada, para retirar os excessos de polpa a eles agregada. De seguida foram colocados em vidros de relógio e levados a secar na estufa a 50°C, para que fossem eliminados os vestígios de água a eles associada. Após a secagem foram colocados no excicador, para não perderem água, dada a sua instabilidade. Nas figuras abaixo (4.36, 4.37, 4.38, 4.39), podem ver-se os cristais já depois de secos e imediatamente antes de serem colocados no excicador. De seguida, foram levados a analisar por Difração de Raios X.



Fig. 4.36 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “*Underflow*”, depois de secos.

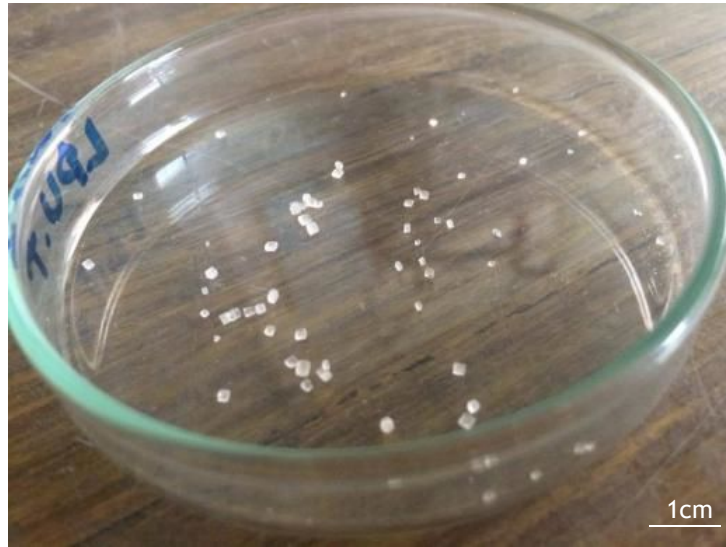


Fig. 4.37 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “*Underflow*”, depois de secos.



Fig. 4.38 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “*Overflow*”, depois de secos.

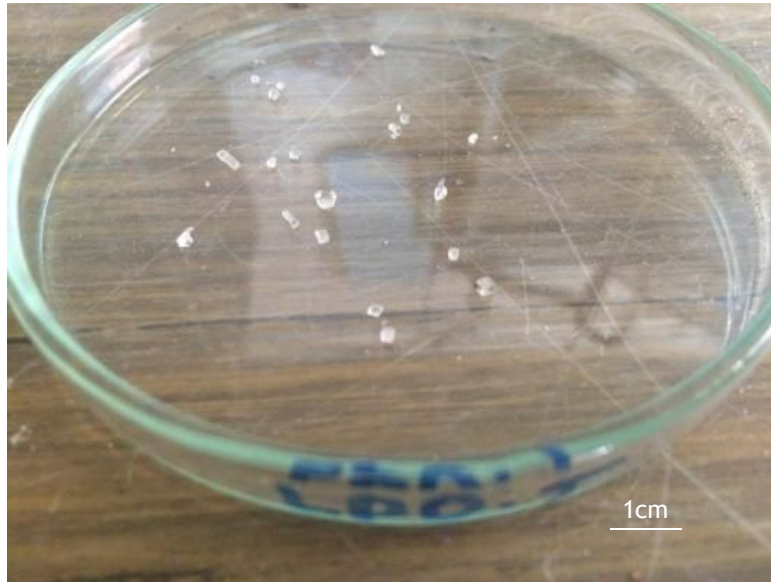


Fig 4.39 - Amostras de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “*Overflow*”, depois de secos.

4.2.2.4. - Análise Mineralógica de cristais formados em recipiente de vidro com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação “*Overflow*” e “*Underflow*”

Tal como aconteceu anteriormente, o procedimento referente à análise mineralógica dos cristais, formados num recipiente de vidro, com Água Mãe, decorreu após a conclusão do processo de Refinação/beneficiação e Separação dos materiais em “*Overflow*” e “*Underflow*”. Isto porque, foi precisamente a partir de Água Mãe que restou do processo supracitado que se formaram estes cristais. Na figura abaixo (4.40) pode ver-se o recipiente de vidro com a água que restou do processo de Refinação/beneficiação e Separação, onde se encontravam três cristais formados, de dimensões significativamente maiores do que nos casos já anteriormente abordados. Estes cristais formaram-se durante a Primavera, no mês de Maio, em condições de humidade baixa e com temperaturas a rondar os 18°C e os 20°C.



Fig. 4.40 - Recipiente com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação onde se formaram cristais de grandes dimensões.

Os cristais formados no recipiente de vidro anterior, foram retirados com a ajuda de uma pinça e envolvidos em papel absorvente, para remover o excesso de água. Ainda assim, para que não restassem vestígios de água, foram colocados em vidros de relógio, ver figuras 4.41, 4.42 e 4.43, e levados a secar na estufa a 50°C por uns minutos, até ficarem sem vestígios de água. Por fim, após a secagem completa, foram colocados num excicador, para evitar a perda de água e analisados, um por sua vez, por Difração de raios X. De notar que os cristais são demasiado grandes para caber no porta-amostras do Difractómetro, daí se ter cortado cada um deles em partes mais pequenas, de modo a se conseguir prosseguir com a análise. Os resultados desta análise mineralógica, bem como das anteriores, já mencionadas atrás, encontram-se discriminados, em tabelas, no capítulo 5 da presente dissertação, correspondendo aos Resultados e Discussão.

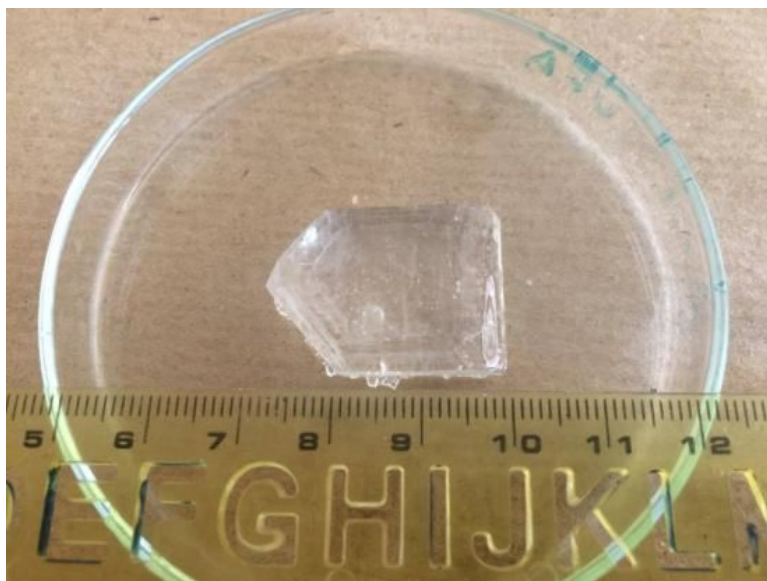


Fig. 4.41 - Cristal "C1" formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro.



Fig. 4.42 - Cristal "C2" formado a partir da Água Mãe do recipiente de vidro.



Fig. 4.43 - Cristal "C3" formado a partir da Água Mãe do recipiente de vidro.

4.2.3.- Análise Química da Água Mãe

As amostras de Água Mãe analisadas, do ponto de vista químico, correspondem às colheitas efetuadas do Recipiente Principal, situado no piso -1 do departamento Geociências, tal como já havia sido abordado anteriormente. Essas colheitas foram armazenadas em 6 copinhos pequenos de 50 ml, como se pode ver na figura abaixo (4.44). As mesmas foram analisadas a nível de pH e Condutividade.

Também ocorreu análise por Espectrometria de Absorção Atômica, Espectrometria de Emissão de Chama e Cromatografia Iônica, mas apenas 3 amostras das 6 anteriormente abordadas é que foram analisadas por estes métodos, ou seja: a amostra correspondente à recolha na terceira seringa (recolha à superfície), da primeira extração de água, assim como a amostra correspondente à recolha na terceira seringa (recolha à superfície), da segunda extração de água, bem como a amostra correspondente à recolha na segunda seringa (recolha a partir de uma altura correspondente a metade do nível da água), da segunda extração de água. As restantes 3 colheitas estavam bastantes saturadas em sais e matéria orgânica, pelo que não foram possíveis de diluir para prosseguir com as análises pelos três métodos citados no início do parágrafo.



Fig. 4.44 - Colheitas armazenadas em copos de 50 ml após recolha do Recipiente Principal para análise química.

4.2.3.1. - Determinação do pH e Condutividade

As 6 amostras de água recolhidas do Recipiente Principal foram analisadas do ponto de vista químico através de medição de pH, bem como pela medição da Condutividade.

No caso do pH, utilizou-se um aparelho da marca *HANNA instruments* e modelo *Hi 9126*, ver figura abaixo (4.45). Antes de se procederem às medições dos valores de pH das 6 colheitas, teve de efetuar-se primeiramente a calibração do aparelho. Desse modo, mergulharam-se os elétrodos de medição em soluções-padrão de valores de pH 4.0 e 7.2. Concluído o processo de calibração, procedeu-se à medição dos valores de pH de cada uma das amostras. Só após a estabilização do valor apresentado no ecrã do aparelho é que se procedeu à sua anotação.



Fig.4.45 - Aparelho de Medição de pH.

No caso da medição da condutividade foi utilizado um aparelho igualmente da marca *HANNA instruments*, mas de modelo *Hi 9033*, ver figura abaixo (4.46). Do mesmo modo como aconteceu na medição de pH, o condutímetro também teve de ser calibrado, mergulhando-se o elétrodo na solução de calibração HI 7031 de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ associada ao aparelho em questão. Após se ter concluído a calibração, procedeu-se à medição dos valores de Condutividade de cada uma das amostras. Após a estabilização do valor apresentado no ecrã do aparelho é que se procedeu à sua anotação.

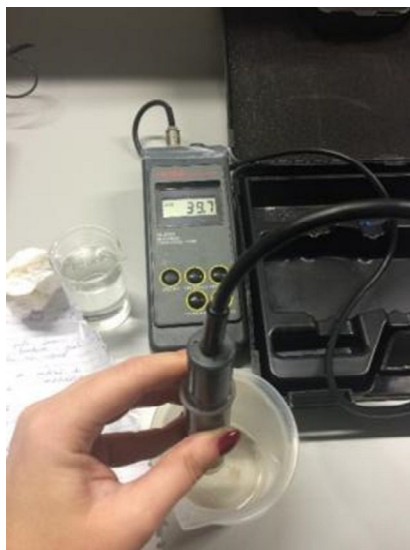


Fig.4.46 - Aparelho de Medição de Condutividade.

4.2.3.2. - Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

No método de Espectrometria de Absorção Atômica por chama, a mesma é utilizada para atomizar uma solução, transformando os elementos em análise sob forma de vapor atômico. Na absorção atômica uma fonte separada da luz monocromática, específica para o elemento a analisar, passa através do vapor atômico e a quantidade de absorção é média. A espectrometria de absorção atômica é um método analítico relativo, isto é, uma amostra deve ser comparada com padrões. Uma das vantagens deste método é a sua grande versatilidade (Terroso, D. L; 2005).

Na prática, a reprodutibilidade que se obtém deste método confere resultados de boa precisão que dependem principalmente da estabilidade da fonte emissora, isto é, do possível ruído de fundo da lâmpada (Terroso, D. L; 2005).

Este método foi utilizado para a determinação do Cálcio (Ca) e do Magnésio (Mg), sendo, este último, o elemento primordial de objeto de estudo da presente dissertação. O aparelho utilizado para a execução desta técnica laboratorial designa-se por Espectrofotómetro GBS de modelo *Avanta Sigma*.

4.2.3.3. - Análise por Espectrometria de Emissão de Chama

O método de Espectrometria de Emissão Atômica por chama foi usado para determinar os metais alcalinos Sódio (Na) e Potássio (K), tendo-se utilizado para o efeito um Espectrofotómetro GBS de modelo *Avanta Sigma*.

As amostras para análise são devidamente diluídas e posteriormente atomizadas, utilizando ar comprimido, numa chama, sendo que os elementos químicos presentes na amostragem emitem uma radiação característica. A chama quando transfere energia aos átomos faz com que os seus eletrões sejam transportados para níveis energéticos superiores. Destes estados de energia meta-estáveis, os eletrões regressam aos respetivos estados fundamentais, situação esta a que corresponderão emissões de energia com comprimentos de onda característicos. Só até 1 % dos átomos aspirados para a chama são excitados, e as radiações características são condensadas por meio de uma lente convexa e passam por um diafragma tipo íris para um filtro ótico ou prisma monocromatizador que só permitirá a transmissão ou seleção da radiação característica do elemento que se pretende quantificar (Terroso, D. L; 2005).

4.2.3.4. - Análise por Cromatografia Iónica

O método instrumental de Cromatografia Iónica (IC - *Ion Chromatography*) foi utilizado para a determinação dos aniões. No caso concreto da presente dissertação, o objetivo do uso desta técnica incide na determinação de Sulfatos e Cloretos e o aparelho utilizado foi o Cromatógrafo *DIONEX 2000i/SP* com detetor de condutividade.

Trata-se de um método antigo, tendo surgido em 1975, como um novo método de análise instrumental com a finalidade de determinar iões em soluções aquosas, utilizando para o efeito um detetor de condutividade, com colunas de resinas de troca iónica e colunas supressoras (Simões, M; 1983).

Este método permite separar de uma amostra a sua composição iónica fazendo-a passar por uma coluna preenchida de resinas ou zeólitos. Uma vez separados, os iões são identificados, detetados e quantificados (Simões, M; 1983).

Uma coluna cromatográfica é constituída geralmente por um tubo de material quimicamente inerte (vidro, aço inoxidável, etc.), na qual foram inseridas partículas de um sólido finamente dividido. Devido à existência de uma placa filtrante, situada na extremidade inferior da coluna, as partículas ficam impedidas de sair e considera-se que estas ocupam posições fixas na coluna, estando dispostas de uma maneira uniforme, deixando assim um mínimo de espaços vazios entre elas. Os componentes da amostra movem-se ao longo da coluna a uma velocidade que é determinada pelas suas interações com duas fases: estacionária e móvel, (Pessoa, J.C; 1993).

No decorrer do processo é gerado automaticamente um cromatograma de dados, formado por picos que representam os iões presentes na amostra. O tempo de retenção é usado para qualitativamente reconhecer e analisar cada pico ou ião. A altura do pico ou a sua área são proporcionais à concentração do ião e são usados para a sua quantificação. De salientar que o sistema é previamente calibrado, antes de correr a amostra, sendo usado, para o efeito, soluções “standards”, para que a comparação entre os picos gerados por elas, com os da amostra, permita a sua identificação e quantificação com rigor (Simões, M; 1983).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. - Perda de Água das Amostras de Referência de Lama e Argila

Uma parte das amostras de Argila e Lama recolhidas em campo foi levada a secar em estufa, sem qualquer tratamento físico ou químico, para ser analisada a Perda de Água. Tal como se podem ver nas tabelas abaixo, foi medido o peso da cápsula de porcelana (g) e anotado o valor, de seguida a balança foi tarada e a amostra foi colocada na cápsula. Desse modo, foi obtido o peso da amostra (g). Para saber o peso da cápsula de porcelana juntamente com o peso da amostra houve, naturalmente, uma soma do peso da amostra (g) com o peso da cápsula de porcelana. Este procedimento ocorreu tanto para a Lama como para a Argila. Após dois dias na estufa os valores nas pesagens estabilizaram e encontram-se discriminados abaixo (tabelas 5.1 e 5.2), e o seu comportamento explicitado através dos gráficos (figs. 5.1 e 5.2).

| Dia | Hora | Dia | Tempo (h) com início a 0 | Peso cápsula de porcelana + amostra (g) | Peso cápsula de porcelana (g) | Peso amostra (g) |
|--------|-------|------------|--------------------------|---|-------------------------------|------------------|
| 09/mar | 12:45 | 09/03/2016 | 00:00 | 140.2 | 82.6 | 57.6 |
| | 13:15 | 09/03/2016 | 00:30 | 138.5 | 82.6 | 55.9 |
| | 15:15 | 09/03/2016 | 02:30 | 125 | 82.6 | 42.4 |
| | 16:30 | 12/03/2016 | 03:45 | 118.8 | 82.6 | 36.2 |
| 10/mar | 10:00 | 10/03/2016 | 21:15 | 106.9 | 82.6 | 24.3 |
| | 12:35 | 10/03/2016 | 23:50 | 106.9 | 82.6 | 24.3 |

Tabela 5.1 - Perda de água da Amostra de Referência da "Lama Primavera".

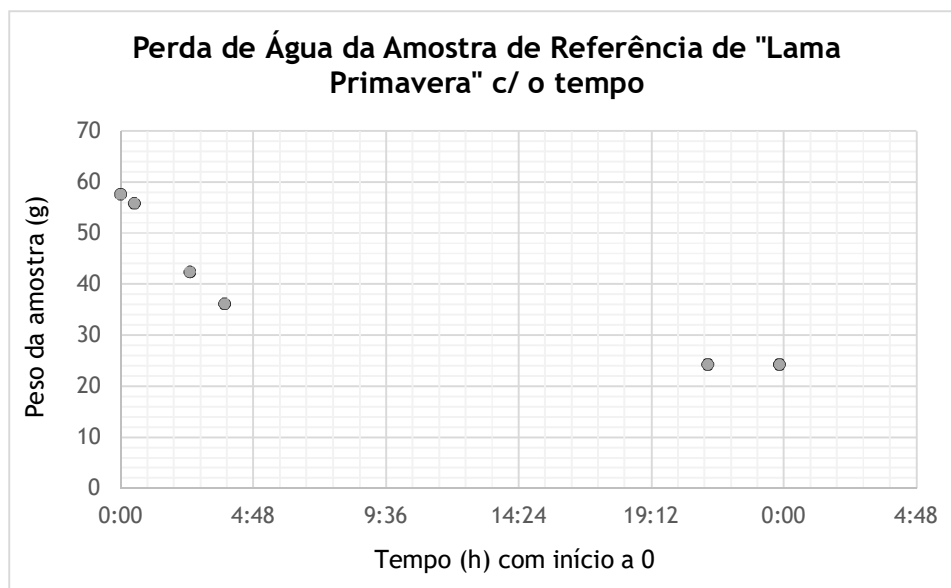


Fig.5.1- Gráfico demonstrando o comportamento da Perda de água da Amostra de Referência da "Lama Primavera" com o tempo.

| Dia | Hora | Dia e Hora | Tempo (h) com início a 0 | Peso cápsula de porcelana + amostra (g) | Peso cápsula de porcelana (g) | Peso amostra (g) |
|--------|-------|------------|--------------------------|---|-------------------------------|------------------|
| 09/mar | 18:15 | 09/03/2016 | 00:00 | 159.4 | 120.9 | 38.5 |
| | 19:10 | 09/03/2016 | 00:55 | 157.9 | 120.9 | 37 |
| | 19:30 | 09/03/2016 | 01:15 | 157.7 | 120.9 | 36.8 |
| 10/mar | 12:30 | 12/03/2016 | 18:15 | 154.8 | 120.9 | 33.9 |
| | 15:10 | 10/03/2016 | 20:55 | 154.8 | 120.9 | 33.9 |

Tabela 5.2 - Perda de Água da Amostra de Referência de “Argila Aveiro”.

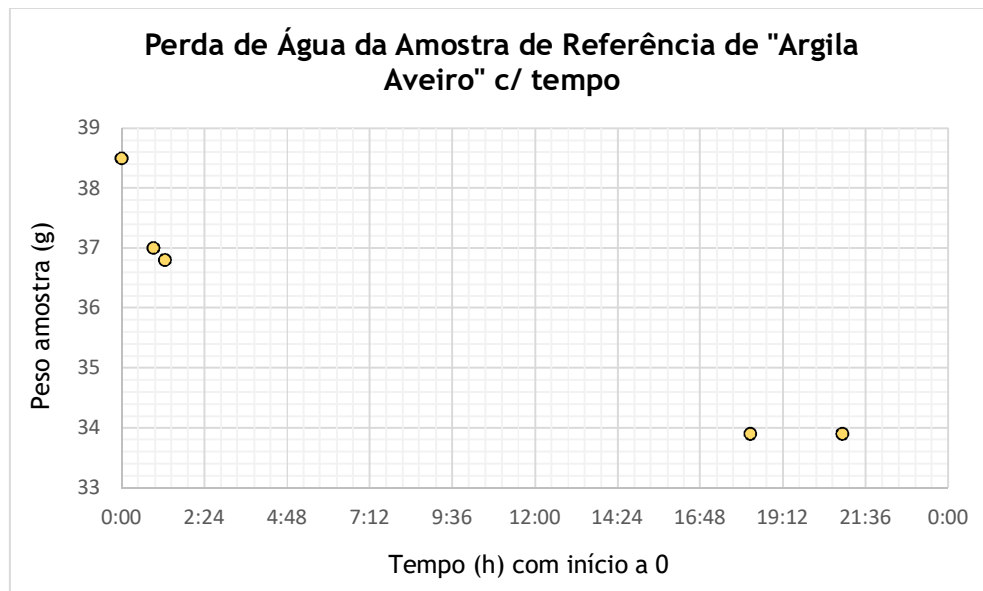


Fig.5.2- Gráfico demonstrando o comportamento da Perda de Água da Amostra de Referência de “Argila Aveiro” com o tempo.

Como seria de esperar, a Amostra de Referência correspondente à “Argila Aveiro” estabilizou mais rapidamente, a nível de Perda de Água, tendo secado, portanto, mais depressa. Isto deve-se ao facto de a amostra recolhida em campo se encontrar húmida e não alagada em água. No caso da “Lama Primavera”, a mesma encontrava-se encharcada em água, uma vez que o Cristalizador da Salina de Santiago da Fonte estava alagado no momento da recolha da Lama. Ainda assim, a Lama não demorou muito mais tempo a estabilizar. Após a secagem tanto a Lama como a Argila ficaram bastante duras em termos de consistência.

5.2. - Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em “Overflow” e “Underflow”

Antes de se proceder ao processo de Refinação/beneficiação e Separação da Lama e da Argila em “Overflow” e “Underflow”, houve uma medição da densidade da Água Mãe do Recipiente Principal, cujo procedimento se encontra descrito no capítulo 4, da presente dissertação. O valor da densidade é calculado segundo a expressão: $\rho = \frac{m}{V}$, em que “ ρ ” corresponde à densidade, “ m ” corresponde à massa da Água Mãe e “ V ” ao Volume

da Água Mãe. Apesar de a medida de leitura no copo indicar 460 ml, a densidade é expressa em (g/cm³). Assim, procedeu-se à conversão de ml para cm³, ou seja, 460ml correspondem igualmente a 460 cm³. Após a conversão, procedeu-se ao cálculo, tendo-se obtido uma densidade de aproximadamente 1.28 g/cm³, ver tabela 5.3 abaixo.

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Massa da Água Mãe (g) | 588.30 |
| Volume da Água Mãe (cm ³) | 460 |
| Densidade (g/cm ³) | 1.28 |

Tabela 5.3- Tabela de cálculo do valor da densidade da Água Mãe.

A densidade da água salgada é de aproximadamente 1.03 g/cm³. A densidade obtida na Água Mãe, em estudo, foi maior devido possivelmente, ao facto de a água já se encontrar imobilizada dentro de um Recipiente Principal, por um período de aproximadamente dois anos, sem poder circular, bem como pela grande quantidade de sais dissolvidos, matéria orgânica e de cristais que nela estavam presentes.

Com o estudo do processo de Perda de Água com o tempo da Amostra de Referência da “Lama Primavera” [A.R (L.P)] e da Amostra de Referência “Argila Aveiro” [A.R (A.A)], efetuaram-se os cálculos abaixo, que se podem ver nas tabelas 5.4 e 5.5, relativamente ao peso final seco da amostra, peso da água da amostra, fração de água na amostra, fração em peso de sólidos na amostra e diluição na amostra. Houve extrapolação desses cálculos para o total de Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)] e para a Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)], ver novamente tabelas 5.4 e 5.5.

Relativamente às polpas (polpa contendo a Lama e polpa contendo Argila) também foram efetuados cálculos relativamente ao peso do licor, peso dos sólidos, peso dos líquidos, peso da polpa e diluição na polpa, ver tabelas 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7. O valor referente ao material retido no crivo (g) não foi calculado, mas sim pesado após a conclusão do processo de Refinação/beneficiação e Separação.

| AMOSTRAS | A.R (L.P) | A.R/Bs (L.P) |
|--|-----------|--------------|
| Variação de peso da Amostra Húmida (g) | 57.6 | 1050 |
| | 55.9 | |
| | 42.4 | |
| | 36.2 | |
| Peso final seco (g) | 24.3 | 442.97 |
| Peso de Água na amostra (g) | 33.3 | 607.03 |
| Fração de Água na amostra | 0.58 | 0.58 |
| Fração em Peso de sólidos na amostra | 0.42 | 0.42 |
| Diluição na amostra | 1.37 | 1.37 |

Tabela 5.4 - Cálculos referentes ao processo da Perda de Água na Amostra de Referência no caso da “Lama Primavera” [A.R (L.P)] e extrapolação para o total de Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)].

Fórmulas de cálculo correspondentes à tabela 5.4:

Peso de Água na amostra [A.R (L.P)] (g) = Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (L.P)] -
Peso final seco [A.R (L.P)]

Fração de água na amostra [A.R (L.P)] = $\frac{\text{Peso de Água na amostra [A.R (L.P)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (L.P)]}}$

Fração em Peso de sólidos na amostra [A.R (L.P)] = $\frac{\text{Peso final seco [A.R (L.P)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (L.P)]}}$

Diluição na amostra [A.R/ (L.P)] =
 $\frac{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (L.P)] - Peso final seco [A.R (L.P)]}{\text{Peso final seco [A.R (L.P)]}}$

Peso final seco [A.R/Bs (L.P)] (g) =
Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (L.P)] $\times \frac{\text{Peso final seco [A.R/Bs (L.P)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (L.P)]}}$

Peso de Água na amostra [A.R/Bs (L.P)] (g) = Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs
(L.P)] - Peso final seco [A.R/Bs (L.P)]

Fração de água na amostra [A.R/Bs (L.P)] = $\frac{\text{Peso de Água na amostra [A.R/Bs (L.P)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (L.P)]}}$

Fração em Peso de sólidos na amostra [A.R/Bs (L.P)] =
 $\frac{\text{Peso final seco [A.R/Bs (L.P)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (L.P)]}}$

Diluição na amostra [A.R/Bs (L.P)] =
 $\frac{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (L.P)] - Peso final seco [A.R/Bs (L.P)]}{\text{Peso final seco [A.R/Bs (L.P)]}}$

| AMOSTRAS | A.R (A.A) | A.R/Bs (A.A) |
|--|-----------|--------------|
| | 38.5 | 1050 |
| Variação de peso da Amostra Húmida (g) | 37.5 | |
| | 36.8 | |
| | 35.9 | |
| Peso final seco (g) | 33.9 | 924.55 |
| Peso de Água na amostra (g) | 4.6 | 125.45 |
| Fração de Água na amostra | 0.12 | 0.12 |
| Fração em Peso de sólidos na amostra | 0.88 | 0.88 |
| Diluição na amostra | 0.14 | 0.14 |

Tabela 5.5 - Cálculos referentes ao processo da Perda de Água na Amostra de Referência no caso da “Argila Aveiro” [A.R (A.A)] e extrapolação para o total de Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)].

Fórmulas de cálculo correspondentes à tabela 5.5:

Peso de Água na amostra [A.R (A.A)] (g) = Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (A.A)] -
Peso final seco [A.R (A.A)]

Fração de água na amostra [A.R (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso de Água na amostra [A.R (A.A)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (A.A)]}}$$

Fração em Peso de sólidos na amostra [A.R (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso final seco [A.R (A.A)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (A.A)]}}$$

Diluição na amostra [A.R/ (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R (A.A)] - Peso final seco [A.R (A.A)]}}{\text{Peso final seco [A.R (A.A)]}}$$

Peso final seco [A.R/Bs (A.A)] (g) =
Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (A.A)] ×
$$\frac{\text{Peso final seco [A.R/Bs (A.A)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (A.A)]}}$$

Peso de Água na amostra [A.R/Bs (A.A)] (g) = Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs
(A.A)] - Peso final seco [A.R/Bs (A.A)]

Fração de água na amostra [A.R/Bs (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso de Água na amostra [A.R/Bs (A.A)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (A.A)]}}$$

Fração em Peso de sólidos na amostra [A.R/Bs (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso final seco [A.R/Bs (A.A)]}}{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (A.A)]}}$$

Diluição na amostra [A.R/Bs (A.A)] =
$$\frac{\text{Peso de amostra húmida inicialmente [A.R/Bs (A.A)] - Peso final seco [A.R/Bs (A.A)]}}{\text{Peso final seco [A.R/Bs (A.A)]}}$$

Após os cálculos realizados para a execução das tabelas anteriores (5.4 e 5.5), constata-se que o Peso de Água da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)] é bastante mais baixo do que o Peso de água da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)], acontecendo o mesmo, portanto, com a Fração de água na amostra. Já era expectável que assim fosse porque a amostra de Lama, com elevada viscosidade, já contém água associada, antes mesmo da junção de Água Mãe do Recipiente Principal, para o processo de Refinação/beneficiação e Separação em material “*Overflow*” e “*Underflow*”. Assim sendo, o Peso de Sólidos da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)] é mais alto do que o Peso de Sólidos da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)], tal como seria de esperar. Relativamente à diluição: a Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)] encontra-se mais diluída do que Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)], tal como também já seria de esperar.

| POLPAS | |
|---|----------|
| Litros de Água Mãe utilizados (licor) | 7 |
| Densidade Água Mãe (g/cm ³) | 1.28 |
| Peso do licor (g) | 8952.39 |
| Peso dos sólidos (g) | 420.47 |
| Peso dos líquidos (g) | 9559.42 |
| Peso da polpa (g) | 10002.39 |
| Diluição na polpa | 22.79 |
| Material retido no crivo (g) | 22.5 |

Tabela 5.6 - Cálculos relativos à polpa contendo “Lama Primavera”, dos quais dependem alguns valores presentes na coluna 3 da tabela 5.4.

Fórmulas de cálculo correspondentes à tabela 5.6

Peso do Licor (g) = Litros de Água Mãe Utilizados (licor) × Densidade da Água Mãe × 1000

Peso dos Sólidos (g) = [Peso final seco [A.R/Bs (L.P)] (tabela 5.4)] - Material retido no crivo

Peso dos Líquidos (g) = Peso do Licor + [Peso Água na amostra [A.R/Bs (L.P)] (tabela 5.4)]

Peso da Polpa (g) = Peso dos Líquidos + [Peso final seco [A.R/Bs (L.P)] (tabela 5.4)]

Diluição na Polpa (g) = $\frac{\text{Peso da Polpa} - \text{Peso dos Sólidos}}{\text{Peso dos Sólidos}}$

| POLPAS | |
|---|----------|
| Litros de Água Mãe utilizados (licor) | 7 |
| Densidade Água Mãe (g/cm ³) | 1.28 |
| Peso do licor (g) | 8952.39 |
| Peso dos sólidos (g) | 911.85 |
| Peso dos líquidos (g) | 9077.85 |
| Peso da polpa (g) | 10002.39 |
| Diluição na polpa | 9.97 |
| Material retido no crivo (g) | 12.7 |

Tabela 5.7 - Cálculos relativos à polpa contendo “Argila Aveiro”, dos quais dependem alguns valores presentes na coluna 3 da tabela 5.5.

Fórmulas de cálculo correspondentes à tabela 5.7

Peso do Licor (g) = Litros de Água Mãe Utilizados (licor) × Densidade da Água Mãe × 1000

Peso dos Sólidos (g) = [Peso final seco [A.R/Bs (A.A)] (tabela 5.5)] - Material retido no crivo

Peso dos Líquidos (g) = Peso do Licor + [Peso Água na amostra [A.R/Bs (A.A)] (tabela 5.5)]

Peso da Polpa (g) = Peso dos Líquidos + [Peso final seco [A.R/Bs (A.A)] (tabela 5.5)]

Diluição na Polpa (g) = $\frac{\text{Peso da Polpa} - \text{Peso dos Sólidos}}{\text{Peso dos Sólidos}}$

Após os cálculos realizados para a execução das tabelas 5.6 e 5.7, para as polpas contendo Lama e Argila, constata-se que os resultados e a interpretação seguem a mesma linha de raciocínio do que se verificava após análise das tabelas 5.4 e 5.5. Isto é, o Peso dos Líquidos da polpa da água contendo Argila é mais baixo do que o Peso dos Líquidos da polpa contendo Lama. Assim, o Peso de Sólidos da polpa contendo a Argila é mais alto do que o Peso de Sólidos da polpa contendo Lama, tal como também já seria de esperar. Relativamente à diluição sucede também o mesmo do que anteriormente: a polpa contendo Lama encontra-se mais diluída do que a polpa contendo a Argila. Relativamente ao Peso da polpa, os valores são iguais tanto para a polpa contendo Argila como para a polpa contendo Lama, uma vez que as quantidades de amostra usadas, nas pesagens, e o número de litros de Água Mãe utilizados para o processo de Refinação/beneficiação e Separação foram os mesmos em ambas as situações.

O cálculo do peso específico das polpas vertidas nos recipientes, tabuleiros e provetas após o procedimento de Refinação/beneficiação e Separação da Lama e Argila em material “*Overflow*” e “*Underflow*”, encontra-se abaixo discriminado nas tabelas 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11. A fórmula de cálculo é a seguinte: $\gamma = \rho \cdot g$, em que “ γ ” representa o peso específico, “ ρ ” a densidade e “ g ” a aceleração da gravidade (9.81m/s^2). O valor do peso específico é expresso em N/m^3 .

| | a)R | a)F | b) | c) | d) |
|------------------------------------|----------|--------|---------|----------|----------|
| Massa polpa (g) | 962.5 | 44 | 327.9 | 588.7 | 1144 |
| Volume polpa (cm^3) | 760 | 240 | 500 | 480 | 930 |
| Densidade (g/cm^3) | 1.27 | 0.18 | 0.6558 | 1.23 | 1.23 |
| Densidade (Kg/cm^3) | 1266.45 | 183.33 | 655.8 | 1226.46 | 1230.11 |
| Peso específico (N/m^3) | 12423.85 | 1798.5 | 6433.40 | 12031.56 | 12067.35 |

Tabela 5.8 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Lama Primavera” “*Overflow*”.

| | a)R | a)F | b) | c) | d) |
|------------------------------------|----------|---------|---------|----------|----------|
| Massa polpa (g) | 1039.1 | 60.6 | 327.9 | 617 | 1260.9 |
| Volume polpa (cm^3) | 825 | 175 | 500 | 500 | 1000 |
| Densidade (g/cm^3) | 1.26 | 0.35 | 0.66 | 1.23 | 1.26 |
| Densidade (Kg/m^3) | 1259.52 | 346.29 | 655.8 | 1234 | 1260.9 |
| Peso específico (N/m^3) | 12355.84 | 3397.06 | 6433.40 | 12105.54 | 12369.43 |

Tabela 5.9 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Lama Primavera” “*Underflow*”.

| | a)R | a)F | b) | c) | d) |
|------------------------------------|----------|---------|---------|----------|----------|
| Massa polpa (g) | 847.7 | 148.2 | 327.9 | 669.1 | 1346.1 |
| Volume polpa (cm^3) | 645 | 355 | 500 | 520 | 1030 |
| Densidade (g/cm^3) | 1.31 | 0.42 | 0.66 | 1.29 | 1.31 |
| Densidade (Kg/m^3) | 1314.26 | 417.46 | 655.8 | 1286.73 | 1306.89 |
| Peso específico (N/m^3) | 12892.93 | 4095.33 | 6433.40 | 12622.83 | 12820.62 |

Tabela 5.10- Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Argila Aveiro” “*Overflow*”.

| | a)R | a)F | b) | c) | d) |
|-------------------------------------|----------|---------|---------|---------|----------|
| Massa polpa (g) | 852.4 | 149.7 | 327.9 | 705.2 | 1431.8 |
| Volume polpa (cm ³) | 650 | 350 | 500 | 550 | 1120 |
| Densidade (g/cm ³) | 1.31 | 0.43 | 0.66 | 1.28 | 1.28 |
| Densidade (Kg/m ³) | 1311.38 | 427.71 | 655.8 | 1282.18 | 1278.39 |
| Peso específico (N/m ³) | 12864.68 | 4195.88 | 6433.40 | 12578.2 | 12541.03 |

Tabela 5.11 - Tabela de cálculo do peso específico relativamente à “Argila Aveiro” “Underflow”.

Nas tabelas 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, verificou-se que as amostras a)F (amostras floculadas colocadas em copos), bem como as amostras colocadas nos tabuleiros b), apresentam um peso específico bastante abaixo do que seria expectável, uma vez que em todo o processo de Refinação/beneficiação e Separação foi usada a mesma Água Mãe, com densidade 1.28 g/cm³ e, portanto, com um peso específico de 12556.8 N/m³. Isto significa que todos os pesos específicos deveriam rondar o peso específico da Água Mãe. Estas diferenças podem ser explicadas possivelmente por uma redução significativa do conteúdo em sais, tanto em a)F como em b), quando se dá a distribuição das polpas pelos diferentes recipientes, tabuleiros e provetas, ou então pode ter havido algum erro de medição nas pesagens em laboratório, no que concerne às amostras de a)F e b).

5.3- Separação Granulométrica por via húmida das amostras “Overflow” e “Underflow”

A análise Granulométrica por via húmida, das amostras “Overflow” e “Underflow” das amostras contidas no copo c) foi efetuada usando os peneiros de abertura de malha de 500µm, 355µm 250µm 180µm 125µm 90µm 63µm 45µm. Depois de se ter contabilizado a Massa retida em cada peneiro (g), procedeu-se ao cálculo da % Massa retida, % Massa acumulada retida e % Massa acumulada passada, ver tabelas 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15.

$$\% \text{ Massa retida} = \frac{\text{Massa retida em cada peneiro (g)}}{\text{Massa total retida em todos os peneiros (g)}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ Massa acumulada retida} = \% \text{ Massa retida} + \% \text{ Massa acumulada retida no peneiro anterior}$$

Nota: No caso do primeiro peneiro (500 µm), a % Massa retida = % Massa acumulada retida

$$\% \text{ Massa acumulada passada} = 100\% - \% \text{ Massa acumulada retida}$$

Fernandes, M.M (2011) classifica as partículas de solo de acordo com as suas dimensões, por ordem crescente de dimensão: “Argila”, “Silte”, “Areia” e “Cascalho”. O Silte, a Areia e o Cascalho dividem-se ainda em “finos”, “médios” e “grossos”. Assim sendo, e ainda segundo Fernandes, M.M (2011):

- A “Argila” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 1 µm e 2 µm;
- O “Silte Fino” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 2 µm e 6 µm;

- O “Silte Médio” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 6 μm e 20 μm ;
- O “Silte Grosso” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 20 μm e 60 μm ;
- A “Areia Fina” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 60 μm e 200 μm ;
- A “Areia Média” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 200 μm e 600 μm ;
- A “Areia Grossa” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 600 μm e 2000 μm ;
- O “Cascalho Fino” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 2000 μm e 6000 μm ;
- O “Cascalho Médio” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 6000 μm e 20000 μm ;
- O “Cascalho Grosseiro” corresponde às partículas entre a abertura de malha de 20000 μm e 60000 μm .

Com estas classificações supracitadas é possível interpretar as curvas granulométricas (figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.6) e classificar as partículas presentes segundo as suas dimensões. No caso concreto da presente dissertação apenas estarão apresentadas as litologias desde “Argila” até “Areia Grossa”, ver figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 abaixo.

| “Lama Primavera” “Overflow” | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| Peneiro | | | | |
| Abertura (μm) | Massa retida peneiro (g) | % Massa retida | % Massa acumulada retida | % Massa acumulada passada |
| 500 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 355 | 0.0053 | 0.0241 | 0.0241 | 99.9759 |
| 250 | 0.0293 | 0.1330 | 0.1570 | 99.8430 |
| 180 | 0.1092 | 0.4957 | 0.6527 | 99.3473 |
| 125 | 0.0364 | 0.1652 | 0.8179 | 99.1821 |
| 90 | 0.0401 | 0.1820 | 0.9999 | 99.0001 |
| 63 | 0.3216 | 1.4597 | 2.4596 | 97.5404 |
| 45 | 0.6746 | 3.0619 | 5.5216 | 94.4784 |
| <45 | 20.8151 | 94.4784 | 100 | 0 |
| Total | 22.032 | 100 | | |

Tabela 5.12- Tabela com os resultados da distribuição granulométrica da “Lama Primavera” “Overflow”.

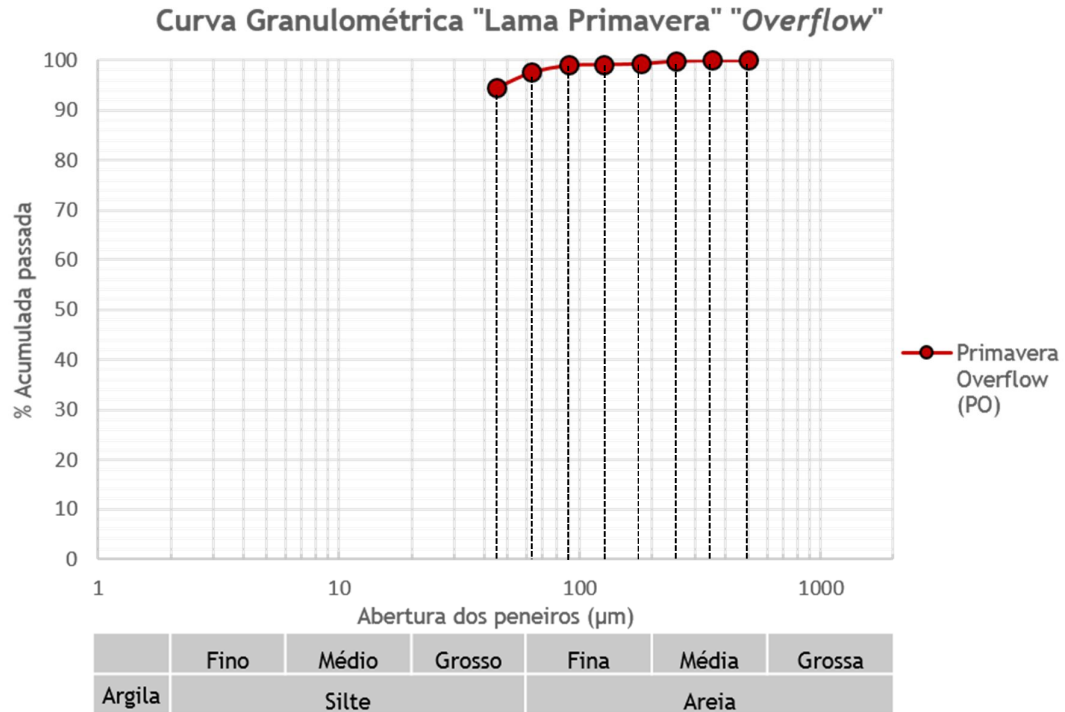
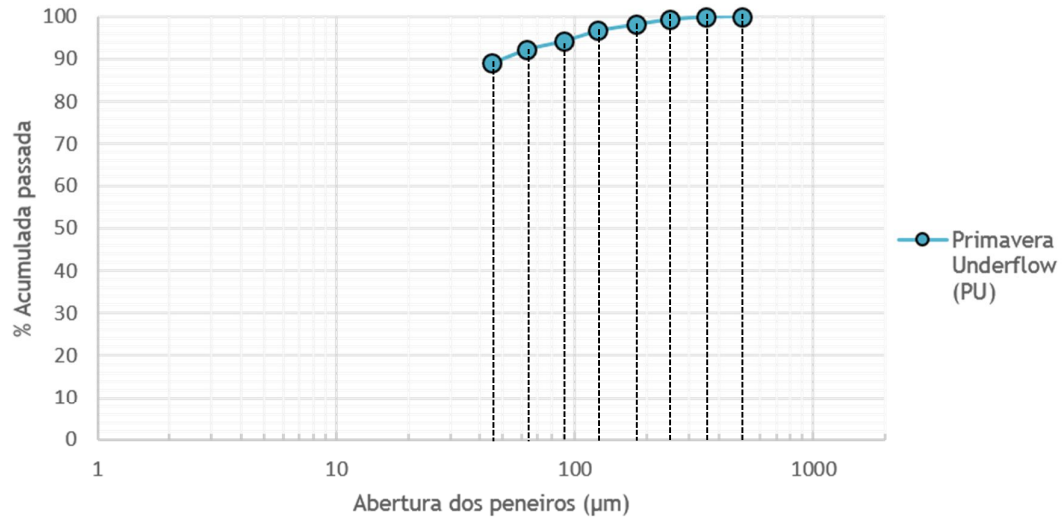


Fig. 5.3 - Curva granulométrica referente à "Lama Primavera" "Overflow".

| "Lama Primavera" "Underflow" | | | | | |
|------------------------------|---------------|--------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| Peneiro | Abertura (µm) | Massa retida peneiro (g) | % Massa retida | % Massa acumulada retida | % Massa acumulada passada |
| | 500 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| | 355 | 0.0185 | 0.0727 | 0.0727 | 99.9273 |
| | 250 | 0.1603 | 0.6299 | 0.7026 | 99.2974 |
| | 180 | 0.2981 | 1.1713 | 1.8739 | 98.1261 |
| | 125 | 0.3812 | 1.4979 | 3.37180 | 96.6282 |
| | 90 | 0.6003 | 2.3588 | 5.7306 | 94.2694 |
| | 63 | 0.5145 | 2.0217 | 7.7523 | 92.2477 |
| | 45 | 0.8151 | 3.2028 | 10.9551 | 89.0449 |
| | <45 | 22.6613 | 89.0449 | 100 | 0 |
| Total | | 25.4493 | 100 | | |

Tabela 5.13- Tabela com os resultados da distribuição granulométrica da "Lama Primavera" "Underflow".

Curva Granulométrica "Lama Primavera" "Underflow"



| | Fino | Médio | Grosso | Fina | Média | Grossa |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Argila | Silte | | | Areia | | |

Fig. 5.4 - Curva granulométrica referente à "Lama Primavera" "Underflow".

| "Argila Aveiro" "Overflow" | | | | |
|----------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| Peneiro | | | | |
| Abertura (µm) | Massa retida peneiro (g) | % Massa retida | % Massa acumulada retida | % Massa Acumulada passada |
| 500 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 355 | 0.1035 | 0.1576 | 0.1576 | 99.8424 |
| 250 | 0.0582 | 0.0886 | 0.2462 | 99.7538 |
| 180 | 0.8074 | 1.2292 | 1.4754 | 98.5246 |
| 125 | 1.1343 | 1.7269 | 3.2022 | 96.7978 |
| 90 | 7.2575 | 11.0488 | 14.2510 | 85.7490 |
| 63 | 7.4301 | 11.3115 | 25.5625 | 74.4375 |
| 45 | 3.3311 | 5.0712 | 30.6338 | 69.3662 |
| <45 | 45.5639 | 69.3662 | 100 | 0 |
| Total | 65.686 | 100 | | |

Tabela 5.14- Tabela com os resultados da distribuição granulométrica de "Argila Aveiro" "Overflow".

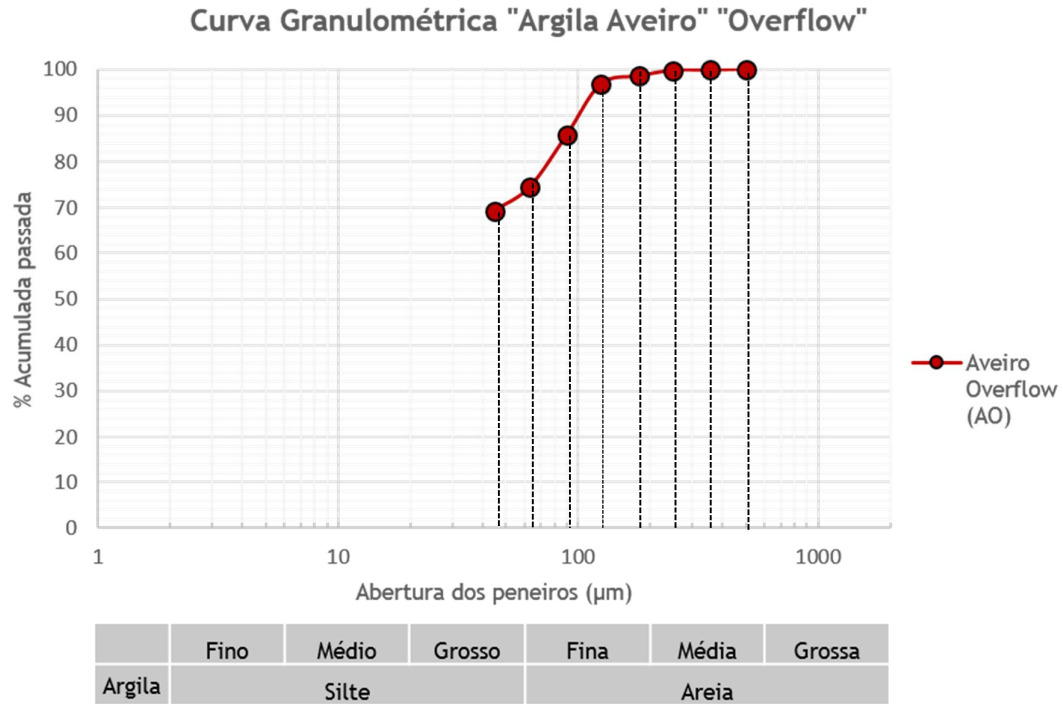


Fig. 5.5 - Curva granulométrica referente à "Argila Aveiro" "Overflow".

| Argila Aveiro "Underflow" | | | | |
|---------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| Peneiro | | | | |
| Abertura (µm) | Massa retida peneiro (g) | % Massa retida | % Massa acumulada retida | % Massa Acumulada passada |
| 500 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 355 | 0.2923 | 0.5937 | 0.4319 | 99.5681 |
| 250 | 0.3719 | 0.7553 | 1.1885 | 98.8115 |
| 180 | 0.7521 | 1.5275 | 2.7185 | 97.2815 |
| 125 | 3.1822 | 6.4632 | 9.1922 | 90.8078 |
| 90 | 7.3834 | 14.9959 | 24.2125 | 75.7875 |
| 63 | 3.164 | 6.4262 | 30.6492 | 69.3508 |
| 45 | 5.9526 | 12.0899 | 46.0900 | 53.9100 |
| <45 | 28.1375 | 57.1482 | 100 | 0 |
| Total | 49.236 | 100 | | |

Tabela 5.15- Tabela com os resultados da distribuição granulométrica de "Argila Aveiro" "Underflow".

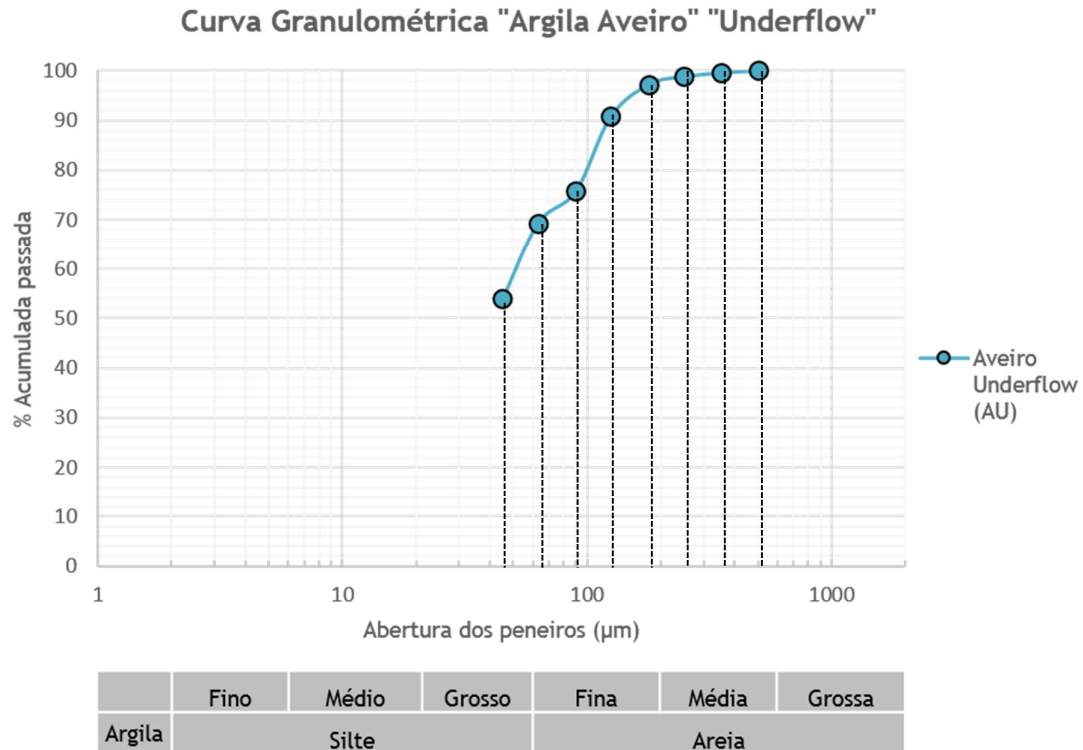


Fig. 5.6 - Curva granulométrica referente à "Argila Aveiro" "Underflow".

Das análises Granulométricas efetuadas conclui-se que a "Lama Primavera" "Overflow" contém 94.48% de partículas finas (<45 µm) e a "Lama Primavera" "Underflow" contém 89.04% de partículas finas (<45 µm). Era expectável que o material "Underflow" tivesse uma menor quantidade de partículas finas do que o material "Overflow" e isso verifica-se no caso da "Lama Primavera". A "Argila Aveiro" "Overflow" contém 69.36% de partículas finas (<45 µm) e a "Argila Aveiro" "Underflow" contém 57.15% de partículas finas (<45 µm). O material "Underflow" no caso da "Argila Aveiro" tem uma menor quantidade de partículas finas do que o material "Overflow", tal como aconteceu com a Lama e como seria também expectável.

Comparando a "Lama Primavera" com a "Argila Aveiro", conclui-se, portanto, que a "Lama Primavera" contém uma menor percentagem de partículas mais grosseiras do que a "Argila Aveiro".

5.4- Separação Granulométrica da fração fina das amostras “*Overflow*” e “*Underflow*”

Os resultados da fração fina das amostras “*Overflow*” e “*Underflow*” tanto da “Lama Primavera” como da “Argila Aveiro” encontram-se apresentados sob forma de curvas de distribuição dimensional, com as respetivas tabelas de dados associados. O granulómetro que efetua o estudo da fração fina, segundo o método de sedimentação, da marca *Micromeritics Sedigraph modelo 5100*, começa a fazer a leitura normalmente a partir da fração inferior a 63 μm , tal como já havia sido referido no capítulo 4, da presente dissertação, embora na análise Granulométrica por via húmida já se tenha obtido a fração inferior a 45 μm .

No caso concreto das amostras em estudo da presente dissertação o granulómetro *Micromeritics Sedigraph modelo 5100* começou a efetuar a leitura a partir da fração inferior a 50 μm .

Distribuição Dimensional da fração fina da amostra de “Lama Primavera” “*Overflow*” <50 μm

| DIAMETER (μm) | CUMULATIVE MASS * FINER (%) |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 50.00 | 99.5 |
| 40.00 | 99.1 |
| 30.00 | 96.9 |
| 25.00 | 93.9 |
| 20.00 | 89.1 |
| 15.00 | 81.6 |
| 10.00 | 71.0 |
| 8.00 | 66.1 |
| 6.00 | 60.3 |
| 5.00 | 56.8 |
| 4.00 | 52.6 |
| 3.00 | 47.9 |
| 2.00 | 42.3 |
| 1.50 | 38.3 |
| 1.00 | 33.9 |
| 0.80 | 31.4 |
| 0.60 | 28.3 |
| 0.50 | 26.5 |
| 0.40 | 24.3 |
| 0.30 | 21.8 |
| 0.20 | 18.8 |
| 0.10 | 13.0 |

Tabela 5.16 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de “Lama Primavera” “*Overflow*”.

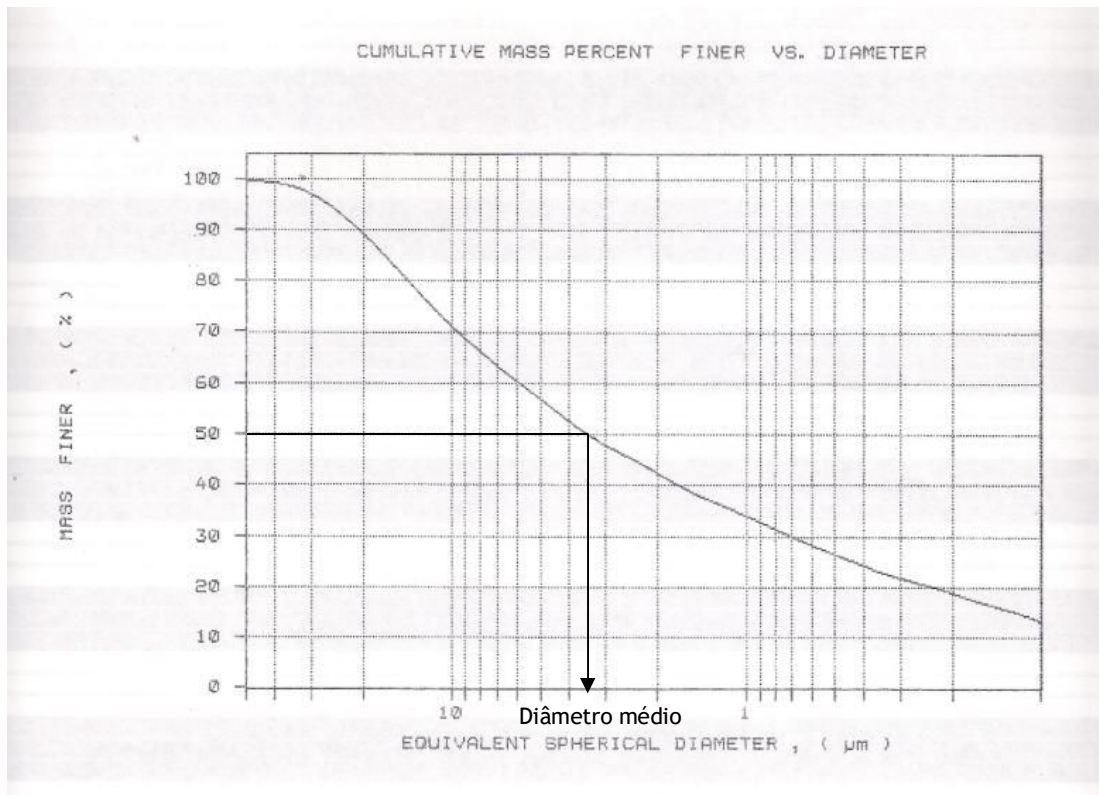


Fig. 5.7 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de "Lama Primavera" "Overflow".

Ao observar atentamente a tabela de dados, contendo o diâmetro das partículas e a massa cumulativa de finos, (tabela 5.16) e a curva de distribuição (fig.5.7) correspondentes à amostra de "Lama Primavera" "Overflow", constata-se que o diâmetro esférico equivalente médio da amostra é de 3.46 μm . Fazendo alguns cálculos, (subtraindo o valor do limite superior da massa cumulativa de finos, pelo valor do limite inferior da massa cumulativa de finos, referente a cada secção litológica, de fração fina), é possível aferir que, segundo a curva de distribuição e os dados da tabela a ela inerentes (fig. 5.7 e tabela 5.16), a amostra de "Lama Primavera" "Overflow" contém:

- 29.3 % de argila;
- 18 % de silte fino;
- 28.8 % de silte médio;
- 10.4 % de silte grosso.

Distribuição Dimensional da fração fina da amostra de “Lama Primavera”
“Underflow” < 50 µm

| DIAMETER (µm) | CUMULATIVE MASS FINER (%) |
|------------------|------------------------------------|
| 50.00 | 98.3 |
| 40.00 | 97.6 |
| 30.00 | 94.5 |
| 25.00 | 90.7 |
| 20.00 | 85.0 |
| 15.00 | 77.2 |
| 10.00 | 66.6 |
| 8.00 | 61.3 |
| 6.00 | 55.2 |
| 5.00 | 51.7 |
| 4.00 | 47.6 |
| 3.00 | 43.4 |
| 2.00 | 39.1 |
| 1.50 | 35.3 |
| 1.00 | 31.3 |
| 0.80 | 29.8 |
| 0.60 | 27.5 |
| 0.50 | 25.9 |
| 0.40 | 24.2 |
| 0.30 | 22.4 |
| 0.20 | 19.4 |
| 0.10 | 15.4 |

Tabela 5.17 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “Underflow”.

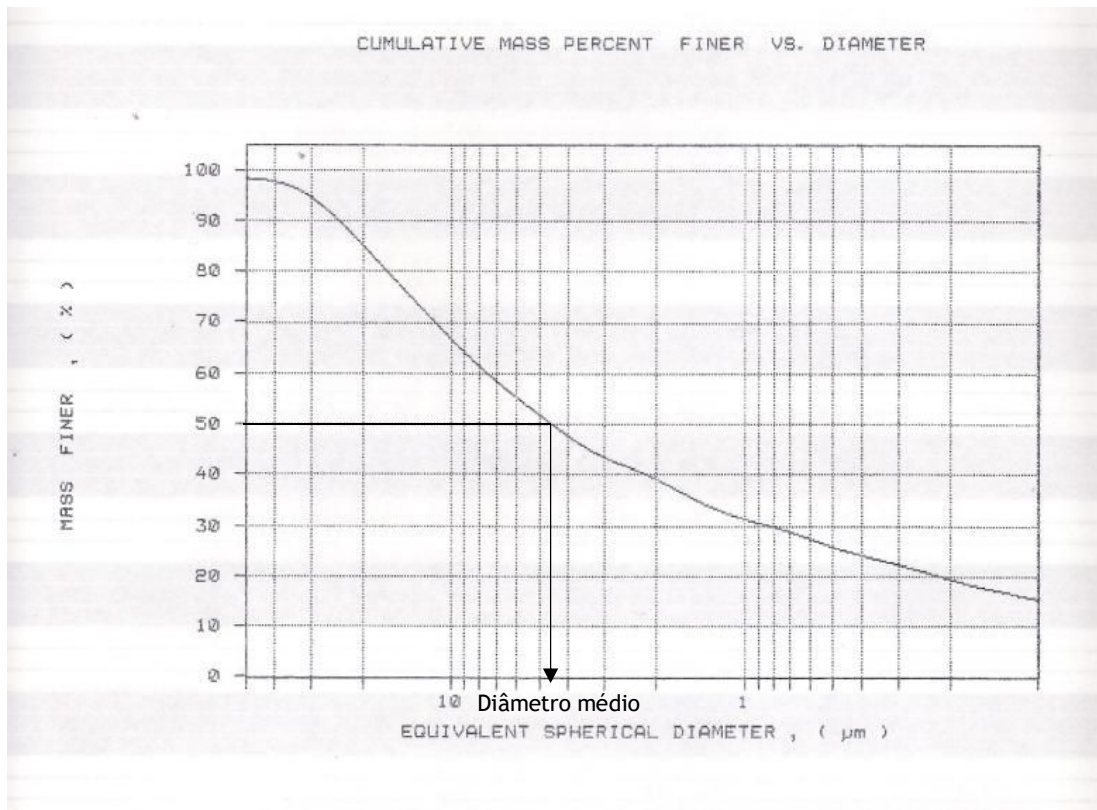


Fig. 5.8 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 µm) da amostra de “Lama Primavera” “Underflow”.

Ao observar atentamente a tabela de dados, contendo o diâmetro das partículas e a massa cumulativa de finos, (tabela 5.17) e a curva de distribuição (fig.5.8) correspondentes à amostra de “Lama Primavera” “*Underflow*”, constata-se que o diâmetro esférico equivalente médio da amostra é de 4.56 μm . Fazendo alguns cálculos, (subtraindo o valor do limite superior da massa cumulativa de finos, pelo valor do limite inferior da massa cumulativa de finos, referente a cada secção litológica, de fração fina), é possível aferir que, segundo a curva de distribuição e os dados da tabela a ela inerentes (fig. 5.8 e tabela 5.17), a amostra de “Lama Primavera” “*Underflow*” contém:

- 23.7 % de argila;
- 16.1 % de silte fino;
- 29.8 % de silte médio;
- 13.3 % de silte grosso.

Seria de esperar que, todos os valores percentuais relativos à fração fina abordada, da “Lama Primavera” “*Overflow*” fossem mais elevados do que os valores percentuais relativos à fração fina abordada, da “Lama Primavera” “*Underflow*”. Tal facto apenas sucede relativamente aos valores percentuais da fração argilosa e do silte fino. Ainda assim, não existe grande discrepância nos valores percentuais em cada um dos dois casos: “Lama Primavera” “*Overflow*” e “Lama Primavera” “*Underflow*”.

Distribuição Dimensional da fração fina da amostra de “Argila Aveiro” “*Overflow*” <50 μm

| DIAMETER (μm) | CUMULATIVE MASS FINER (%) |
|-------------------------------|------------------------------------|
| 50.00 | 97.0 |
| 40.00 | 97.0 |
| 30.00 | 94.6 |
| 25.00 | 91.8 |
| 20.00 | 88.6 |
| 15.00 | 85.5 |
| 10.00 | 81.7 |
| 8.00 | 80.2 |
| 6.00 | 78.1 |
| 5.00 | 76.5 |
| 4.00 | 74.7 |
| 3.00 | 73.3 |
| 2.00 | 71.1 |
| 1.50 | 68.3 |
| 1.00 | 64.7 |
| 0.80 | 63.1 |
| 0.60 | 60.4 |
| 0.50 | 58.7 |
| 0.40 | 56.8 |
| 0.30 | 54.3 |
| 0.20 | 50.4 |
| 0.10 | 43.0 |

Tabela 5.18 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de “Argila Aveiro” “*Overflow*”.

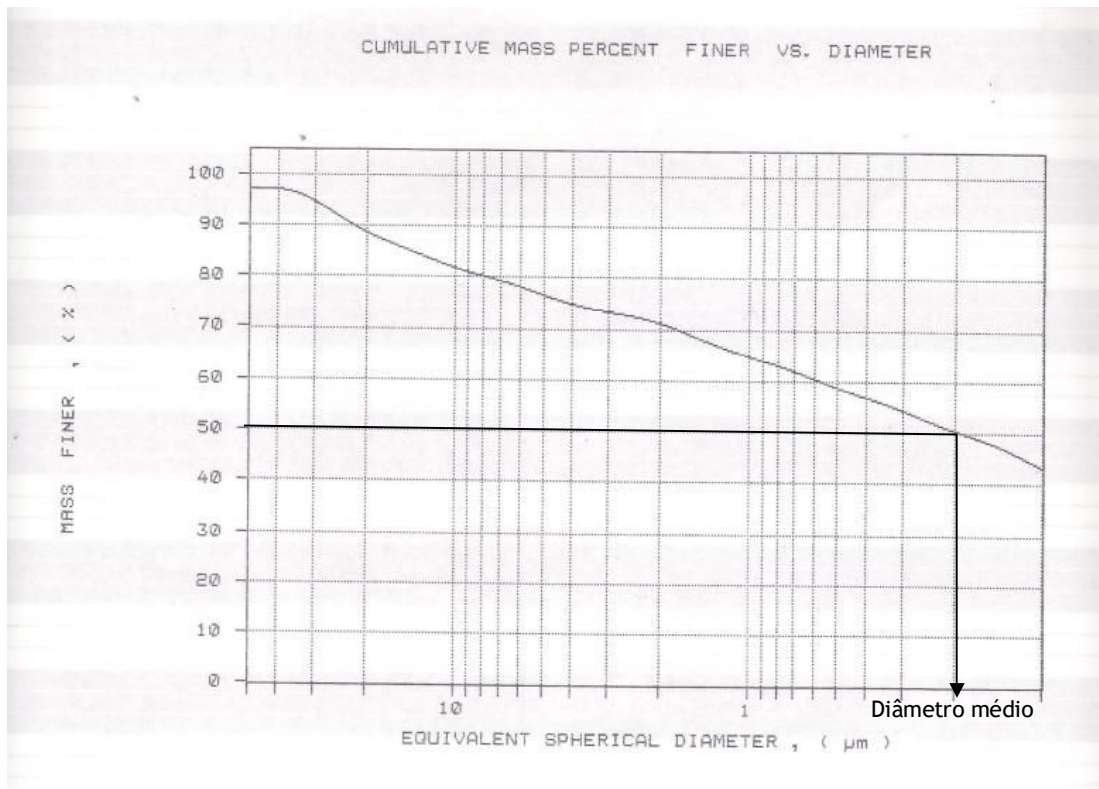


Fig. 5.9 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de “Argila Aveiro” “Overflow”.

Ao observar atentamente a tabela de dados, contendo o diâmetro das partículas e a massa cumulativa de finos, (tabela 5.18) e a curva de distribuição (fig.5.9) correspondentes à amostra de “Argila Aveiro” “Overflow”, constata-se que o diâmetro esférico equivalente médio da amostra é de 0.19 μm. Fazendo alguns cálculos, (subtraindo o valor do limite superior da massa cumulativa de finos, pelo valor do limite inferior da massa cumulativa de finos, referente a cada secção litológica, de fração fina), é possível aferir que, segundo a curva de distribuição e os dados da tabela a ela inerentes (fig. 5.9 e tabela 5.18), a amostra de “Argila Aveiro” “Overflow” contém:

- 28.1 % argila;
- 7 % de silte fino;
- 10.5 % de silte médio;
- 8.4 % de silte grosso.

Distribuição Dimensional da fração fina da amostra de “Argila Aveiro” “Underflow” <50 μm

| DIAMETER (μm) | CUMULATIVE MASS FINER (%) |
|-------------------------------|------------------------------------|
| 50.00 | 99.2 |
| 40.00 | 99.2 |
| 30.00 | 98.1 |
| 25.00 | 97.3 |
| 20.00 | 96.7 |
| 15.00 | 96.2 |
| 10.00 | 95.6 |
| 8.00 | 95.3 |
| 6.00 | 94.5 |
| 5.00 | 93.8 |
| 4.00 | 93.0 |
| 3.00 | 91.9 |
| 2.00 | 91.0 |
| 1.50 | 90.2 |
| 1.00 | 87.4 |
| 0.80 | 84.7 |
| 0.60 | 81.2 |
| 0.50 | 78.9 |
| 0.40 | 75.8 |
| 0.30 | 72.0 |
| 0.20 | 66.2 |
| 0.10 | 50.1 |

Tabela 5.19 - Tabela de dados associados à curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de “Argila Aveiro” “Underflow”.

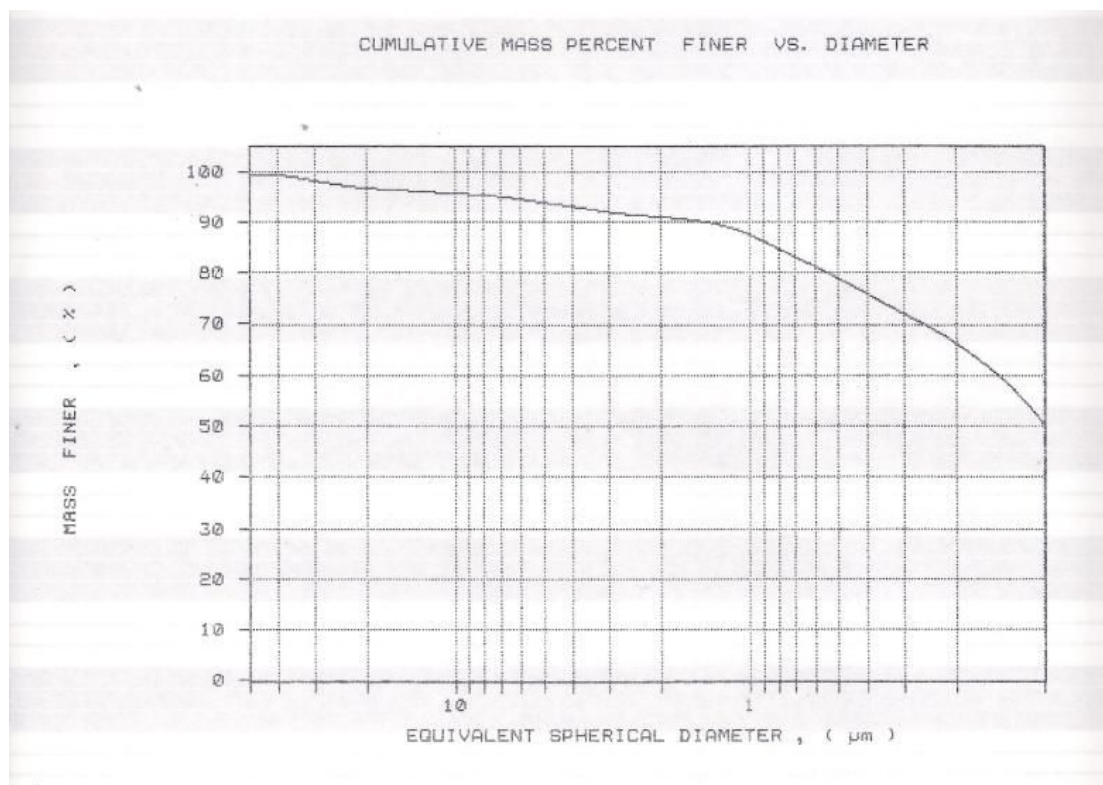


Fig. 5.10 - Curva de distribuição dimensional da fração fina (<50 μm) da amostra de “Argila Aveiro” “Underflow”.

Ao observar atentamente a tabela de dados, contendo o diâmetro das partículas e a massa cumulativa de finos, (tabela 5.19) e a curva de distribuição (fig.5.10) correspondentes à amostra de “Argila Aveiro” “*Underflow*”, constata-se que o diâmetro esférico equivalente médio não é possível calcular com rigor, neste caso. Fazendo alguns cálculos, (subtraindo o valor do limite superior da massa cumulativa de finos, pelo valor do limite inferior da massa cumulativa de finos, referente a cada secção litológica, de fração fina), é possível aferir que, segundo a curva de distribuição e os dados da tabela a ela inerentes (fig. 5.10 e tabela 5.19), a amostra de “Argila Aveiro” “*Underflow*” contém:

- 40.9 % argila;
- 3.5 % de silte fino;
- 2.2 % de silte médio;
- 2.5 % de silte grosso.

Seria de esperar que todos os valores percentuais relativos à fração fina abordada da “Argila Aveiro” “*Overflow*”, fossem mais elevados do que os valores percentuais relativos à fração fina abordada da “Argila Aveiro” “*Underflow*”. Tal facto sucede relativamente aos valores percentuais do silte fino, silte médio e silte grosso. Não existe grande discrepância nos valores percentuais em cada um dos dois casos: “Argila Aveiro” “*Overflow*” e “Argila Aveiro” “*Underflow*”, excetuando no caso do percentual da argila. O percentual relativo à presença de argila na amostra “Argila Aveiro” “*Underflow*” é significativamente mais alto do que o esperado. Tal facto indica que pode ter havido algum erro de leitura no aparelho *Sedigraph* ou algum erro na referenciação das amostras.

5.5- Análise Mineralógica de cristais retirados do Recipiente Principal

Do Recipiente Principal foram retirados alguns cristais que já haviam sido formados e foram colocados num vidro de relógio, analisados à lupa e por fim armazenados num excicador, para não perderem água e serem levados à Difração de Raios X, para se poder proceder à análise mineralógica, a fim de averiguar a existência de minerais que contivessem Magnésio.

Após análise cuidada dos difractogramas obtidos para três cristais provenientes do Recipiente Principal (“Cubo”, “Bastonete”, “Agulha”), os resultados apresentam-se abaixo em tabelas (5.20, 5.21, 5.22).

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Thenardite | Na ₂ SO ₄ | 2.79 | 100 |
| | | 3.22 | 50 |

Tabela 5.20 - Análise mineralógica do cristal “Cubo”.

Neste cristal foram identificados picos mais intensos e plurais relativos ao mineral Thenardite. O catião dominante presente nesta análise é o Na⁺.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Thenardite | Na ₂ SO ₄ | 2.78 | 100 |
| | | 3.18 | 50 |
| | | 1.68 | 14 |

Tabela 5.21 - Análise mineralógica do cristal “Bastonete”.

Neste cristal foram identificados picos mais intensos e plurais relativos ao mineral Thenardite. O catião dominante presente nesta análise é o Na⁺.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Halite | NaCl | 2.82 | 100 |
| | | 1.99 | 55 |

Tabela 5.22 - Análise mineralógica do cristal “Aguilha”.

Neste cristal foram identificados picos mais intensos e plurais relativos ao mineral Halite. O catião dominante presente nesta análise é o Na⁺.

No Recipiente principal não foram identificados, portanto, minerais que contivessem Magnésio, ao contrário do que se estaria à espera e dado que fazia parte dos objetivos da presente dissertação.

5.6- Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras floculadas “*Overflow*” e “*Underflow*”

Após o processo de Refinação/beneficiação e Separação das partículas em material “*Overflow*” e “*Underflow*”, a polpa que continha sedimento floculado a)F foi levada a secar na estufa para se visualizar a formação de cristais. Quando se começou a visualizar o aparecimento das crostas nos cristais, devido à temperatura de 100°C, na estufa, as mesmas foram retiradas com espátula e colocadas num vidro de relógio, e este colocado num excicador, para não haver perda de água. A partir daí as crostas dos cristais foram levadas à Difração de Raios X, para se poder proceder à análise mineralógica, a fim de averiguar a existência de minerais que contivessem Magnésio.

Após análise cuidada dos difractogramas obtidos para as crostas de cristais referentes às quatro polpas floculadas (“Argila Aveiro” “*Overflow*”, “Argila Aveiro” “*Underflow*”, “Lama Primavera” “*Overflow*” e “Lama Primavera” “*Underflow*”), os resultados apresentam-se abaixo em tabelas (5.23, 5.24, 5.25, 5.26).

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Thenardite | Na ₂ SO ₄ | 2.79 | 100 |
| | | 3.18 | 50 |
| | | 2.61 | 45 |

Tabela 5.23 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Overflow*”.

Nas crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Overflow*” foram identificados picos mais intensos e plurais relativos ao mineral Thenardite. O catião dominante presente nesta análise é o Na⁺.

| Mineral | Fórmula Química | d _{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------------------|--|------------------------------|--------------------------|
| Goethite | FeO(OH) | 4.15 | 100 |
| Feldspato Potássico | KAlSi ₃ O ₈ | 3.28 | 100 |
| Halite | NaCl | 2.82 | 100 |
| Hematite | Fe ₂ O ₃ | 2.69 | 100 |
| Alunites | KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 2.91 | 20 até 100 |
| | | 2.27 | 20 até 80 |
| | | 1.97 | 20 até 50 |
| Jarosites | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 1.82 | 30 até 50 |

Tabela 5.24 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Underflow*”.

Nas crostas de cristais formadas no floculado de “Argila Aveiro” “*Underflow*” foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais Goethite, Feldspato Potássico, Halite, Hematite, Alunites e Jarosites. Apesar de o pico dos 100% das Jarosites não estar evidenciado no difractograma, encontra-se um pico com uma intensidade apreciável, que permita considerar que esse mineral também esteja presente. Os cátions dominantes presentes nesta análise são: K⁺, Al³⁺, Fe²⁺ e/ou Fe³⁺.

| Mineral | Fórmula Química | d _{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|------------|--|------------------------------|--------------------------|
| Mica/Ilite | (K,H ₃ O)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)] | 5 | 50 |
| | | 3.28 | 30 até 100 |
| | | 2.89 | 60 |
| | | 2.18 | 60 |
| | | 2.26 | 50 |
| Halite | NaCl | 2.81 | 100 |
| Caulinite | Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄ | 2.58 | 35 |
| | | 2.3 | 40 |
| | | 1.98 | 35 |
| Alunites | KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 1.95 | 20 até 50 |
| Jarosites | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 1.82 | 30 até 50 |

Tabela 5.25 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “*Overflow*”.

Nas crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “*Overflow*” foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais Ilite, Halite, Caulinite, Alunites e Jarosites. Apesar de o pico dos 100% tanto no caso da Caulinite, como das Alunites, bem como das Jarosites não estar evidenciado no difractograma, encontram-se picos com uma intensidade apreciável, que permita considerar que esses minerais também estejam presentes. Os cátions dominantes presentes nesta análise são: K⁺, Al³⁺, Fe²⁺ e/ou Fe³⁺.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|----------|--|-----------------------|--------------------------|
| Quartzo | SiO ₂ | 3.33 | 100 |
| | | 2.52 | 20 |
| Halite | NaCl | 2.81 | 100 |
| | | 1.99 | 55 |
| Alunites | KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 2.93 | 20 até 100 |

Tabela 5.26 - Análise mineralógica das crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “Underflow”.

Nas crostas de cristais formadas no floculado de “Lama Primavera” “Underflow” foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais Quartzo, Halite e Alunites. O cátion dominante presente nesta análise é o: Na⁺.

Nas crostas de cristais formadas nos floculados também não foram identificados, portanto, minerais que contivessem Magnésio, ao contrário do que se estaria à espera e dado que fazia parte dos objetivos da presente dissertação.

5.7. Análise Mineralógica de cristais formados nas amostras “Overflow” e “Underflow” a repousar em tabuleiro

Após o processo de Refinação/beneficiação e Separação das partículas em material “Overflow” e “Underflow”, a polpa b) ficou a repousar, em tabuleiro, à temperatura ambiente para ser visualizada a formação de cristais. Os cristais formaram-se durante a Primavera, no mês de Abril, com temperaturas a rondar os 15°C e os 18°C. Após a formação dos mesmos, houve uma lavagem deles com água destilada para que se desvanecessem os vestígios de sedimento de argila e lama. De seguida foram levados a secar na estufa para que ficassem sem vestígios de água. Posteriormente foram colocados num vidro de relógio e depois armazenados num excicador. A partir daí foram levados à Difração de Raios X para se poder proceder à análise mineralógica, a fim de constatar a existência de minerais que contivessem Magnésio.

Após análise cuidada dos difractogramas obtidos para os cristais selecionados, após a sua formação, nos tabuleiros, e referentes às polpas de “Argila Aveiro” “Overflow”, “Argila Aveiro” “Underflow”, “Lama Primavera” “Overflow” e “Lama Primavera” “Underflow”, obtiveram-se os resultados abaixo apresentados em tabelas (5.27, 5.28, 5.29, 5.30).

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Halite | NaCl | 2.82 | 100 |

Tabela 5.27 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “Overflow”.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Halite | NaCl | 2.82 | 100 |

Tabela 5.28 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Argila Aveiro” “Underflow”.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Halite | NaCl | 2.81 | 100 |

Tabela 5.29 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “*Overflow*”.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| Halite | NaCl | 2.81 | 100 |

Tabela 5.30 - Análise Mineralógica de cristais formados no tabuleiro b) correspondentes à polpa de “Lama Primavera” “*Underflow*”.

Estes cristais formados a partir das polpas, em tabuleiro b), a repousar à temperatura ambiente, apenas apresentam um pico intenso nos 4 difractogramas, correspondendo ao pico dos 100%, do mineral Halite. O catião dominante presente nestas 4 análises é, portanto, Na⁺.

Nos cristais formados a partir das polpas nos tabuleiros b), a repousar à temperatura ambiente, também não foram identificados, portanto, minerais que contivessem Magnésio, ao contrário do que se estaria à espera e dado que fazia parte dos objetivos da presente dissertação.

5.8 Análise Mineralógica de cristais formados em recipiente de vidro com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação “*Overflow*” e “*Underflow*”

Após o processo de Refinação/beneficiação e Separação das partículas em material “*Overflow*” e “*Underflow*”, houve Água Mãe restante e isenta de partículas de Argila e de Lama. A partir dessa Água Mãe, que se encontrava depositada num recipiente de vidro, formaram-se 3 cristais à temperatura ambiente, durante a Primavera, no mês de Maio, com temperaturas a rondar os 18°C e os 20°C. Esses 3 cristais formados tinham dimensões bem maiores do que nos casos anteriores e despertaram a esperança de encontrar Magnésio associado à sua composição mineralógica, algo que não havia acontecido em nenhum dos casos anteriores abordados. Assim sendo, os cristais foram retirados da Água Mãe com a ajuda de uma pinça, levados a secar para que ficassem sem vestígios de água a eles associada, para que depois pudessem ser colocados em vidros de relógio e estes, por sua vez, num excicador, para que, por fim, se pudesse efetuar a Difração de Raios X.

Após análise cuidada dos difractogramas obtidos para os três cristais de grandes dimensões: “C1”, “C2” e “C3”, obtidos a partir de Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação das partículas em material “*Overflow*” e “*Underflow*”, os resultados apresentam-se nas tabelas 5.31, 5.32, 5.33.

| Mineral | Formula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|-------------|---|-----------------------|--------------------------|
| Bloedite | $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4.56 | 100 |
| Hexahydrate | $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 4.42 | 100 |
| | | 4.02 | 90 |
| | | 2.96 | 80 |
| | | 2.93 | 80 |
| | | 5.06 | 70 até 100 |
| Jarosites | $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ | 1.81 | 30 até 50 |
| | | 2.28 | 20 até 80 |
| | | 2.78 | 100 |
| Thenardite | Na_2SO_4 | 3.18 | 50 |
| | | 3.02 | 70 até 100 |
| Alunites | $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ | 1.94 | 20 até 50 |
| | | 1.89 | 20 até 50 |
| | | 1.86 | 20 até 50 |
| | | | |

Tabela 5.31 - Análise Mineralógica do cristal “C1” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro.

Neste cristal (“C1”) foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais: Bloedite, Hexahydrate, Jarosites, Thenardite e Alunites. Os catiões dominantes presentes nesta análise são o Mg^{2+} e K^+ . Neste caso, e pela primeira vez, obteve-se Hexahydrate (Sulfato de Magnésio hidratado) e Bloedite (Sulfato de Magnésio e Sódio hidratados), na análise mineralógica efetuada, o que era expectável e se enquadrava nos objetivos da presente dissertação.

Pensa-se que a obtenção de Hexahydrate poderá advir de Epsomite. Este, ao perder uma molécula de água no processo de secagem na estufa, deu origem a Hexahydrate.

| Mineral | Formula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Hexahydrate | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ | 4.37 | 100 |
| | | 4.01 | 90 |
| | | 2.89 | 80 |
| | | 5.42 | 50 |
| | | 4.17 | 35 |
| Kieserite | $MgSO_4 \cdot H_2O$ | 3.41 | 100 |
| | | 3.37 | 100 |
| | | 4.84 | 90 |
| Strengite | $FePO_4 \cdot 2H_2O$ | 5.53 | 100 |
| | | 4.95 | 60 |
| | | 2.95 | 45 |
| | | 2.43 | 25 |
| Jarosites | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | 2.27 | 20 até 80 |
| | | 2.26 | 20 até 80 |
| | | 2.2 | 20 até 80 |

Tabela 5.32 - Análise Mineralógica do cristal “C2” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro.

Neste cristal (“C2”) foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais: Hexahydrate, Kieserite, Strengite e Jarosites. Apesar de o pico dos 100% das Jarosites não estar evidenciado no difractograma, encontram-se 3 picos com uma intensidade apreciável, que permita considerar que esse mineral também esteja presente. Os cátions dominantes presentes nesta análise são o Mg^{2+} e Fe^{3+} . Neste caso, obteve-se novamente Hexahydrate e também Kieserite (ambos Sulfatos de Magnésio hidratados), na análise mineralógica efetuada, o que era expectável e se enquadrava nos objetivos da presente dissertação.

Tal como aconteceu no cristal “C1”, pensa-se também, que neste caso (cristal “C2”), a obtenção de Hexahydrate poderá advir de Epsomite. Este, ao perder uma molécula de água no processo de secagem na estufa, deu origem a Hexahydrate.

| Mineral | Fórmula Química | d_{hkl} (d-spacing) | Intensidade Relativa (%) |
|------------|---|-----------------------|--------------------------|
| Bischofite | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 4.14 | 100 |
| | | 2.66 | 80 |
| | | 2.87 | 50 |
| | | 5.84 | 15 |
| | | 3.57 | 15 |
| Coquimbite | $Fe_{2-x}Al_x(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $x \sim 0.5$ | 5.46 | 65 |
| | | 2.76 | 80 |
| | | 3.32 | 60 |
| Jarosites | $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | 1.98 | 20 até 60 |
| | | 2.04 | 20 até 60 |

Tabela 5.33 - Análise Mineralógica do cristal “C3” formado a partir de Água Mãe do recipiente de vidro.

Neste cristal (“C3”) foram identificados picos mais intensos e plurais relativos aos minerais: Bischofite, Coquimbite, e Jarosites. Apesar de o pico dos 100% das Jarosites e da Coquimbite não estar evidenciado no difractograma, encontram-se 2 picos, no caso das Jarosites, e 3 picos no caso da Coquimbite, com uma intensidade apreciável, que permita considerar que esses minerais também estejam presentes. Os cátions dominantes presentes nesta análise são o Mg^{2+} , Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} . Neste caso, dá-se destaque à Bischofite, na análise mineralógica efetuada, o que era expectável e se enquadrava nos objetivos da presente dissertação, porque, apesar de não ser Sulfato de Magnésio, contém composição Magnesiana, mas sob forma de Cloreto de Magnésio hidratado.

Podem ver-se, de seguida, duas tabelas que resumem toda a mineralogia identificada na Difração de Raios X, em todas as amostras analisadas na presente dissertação. A tabela 5.34 faz uma quantificação dos picos mais intensos dos minerais identificados. Quanto maior for o número de “(X)” presentes, maior é a quantidade de picos mais intensos observados relativos a cada mineral. A tabela 5.35 faz um resumo da tabela 5.34, no sentido em que apresenta o/os mineral/minerais mais representativos em termos de picos mais intensos, para cada amostra, ou seja, aquele/aqueles que apresentam maior número de “(X)”, na tabela 5.34, em cada amostra estudada. Os minerais identificados com um sombreado laranja-claro correspondem a Sulfatos de Magnésio Hidratado. Os minerais sombreados a amarelo-claro correspondem a Cloretos de Magnésio Hidratado. Os minerais sombreados a laranja-escuro representam Sulfatos de Magnésio e Sódio Hidratados.

| Diffractogramas em análise | Quantificação dos picos mais intensos dos minerais identificados em Difração de Raios X | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--------|------------|-----------|-------------|------------|----------|------------|-----------|-------|---------------------|-----------|------------|----------|---------|----------|
| | Amostras | Halite | Thenardite | Strengite | Hexahydrate | Jarrosites | Alunites | Bischofite | Caulinite | Ilite | Feldspato Polássico | Kieserite | Coquimbite | Goethite | Quartzo | Bloedite |
| Cristais formados no Recipiente Principal c/ Água Mãe | "Cubo" | | XXXXX | | | | | | | | | | | | | |
| | "Bastonete" | | XXXXX | | | | | | | | | | | | | |
| | "Aguilha" | | XXXXX | | | | | | | | | | | | | |
| Cristais formados nas amostras floculadas | "Argila Aveiro" "Overflow" | | XXXXX | | | | | | | | | | | | | |
| | "Argila Aveiro" "Underflow" | X | | | | X | XXXX | | | X | | | | X | | |
| | "Lama Primavera" "Overflow" | X | | | | X | X | | XXX | XXX | | | | | | |
| | "Lama Primavera" "Underflow" | XX | | | | | X | | | | | | | | XX | |
| | "Argila Aveiro" "Overflow" | XXXXX | | | | | | | | | | | | | | |
| Cristais formados em tabuleiros à temperatura ambiente | "Argila Aveiro" "Underflow" | XXXXX | | | | | | | | | | | | | | |
| | "Lama Primavera" "Overflow" | XXXXX | | | | | | | | | | | | | | |
| | "Lama Primavera" "Underflow" | XXXXX | | | | | | | | | | | | | | |
| | "Lama Primavera" "Underflow" | XXXXX | | | | | | | | | | | | | | |
| Cristais formados em recipiente de vidro c/ Água Mãe | "C1" | | XXX | | XXXXX | XXXX | XXXXX | | | | | | | | | XX |
| | "C2" | | | XXX | XXXXX | XXX | | | | | | XXX | | | | |
| | "C3" | | | | | XX | | XXXXX | | | | | XXX | | | |

| Grupos de Amostras | Amostras | Minerais identificados em maior abundância de picos no diffractograma (mais representativos) |
|--|------------------------------|--|
| Cristais formados no Recipiente Principal c/ Água Mãe | "Cubo" | Thenardite |
| | "Bastonete" | Thenardite |
| | "Aguilha" | Halite |
| Cristais formados nas amostras floculadas | "Argila Aveiro" "Overflow" | Thenardite |
| | "Argila Aveiro" "Underflow" | Alunite |
| | "Lama Primavera" "Overflow" | Caulinite |
| | "Lama Primavera" "Underflow" | Halite |
| | "Argila Aveiro" "Overflow" | Halite |
| Cristais formados em tabuleiros à temperatura ambiente | "Argila Aveiro" "Underflow" | Halite |
| | "Lama Primavera" "Overflow" | Halite |
| | Lama Primavera "Underflow" | Halite |
| Cristais formados em recipiente de vidro c/ Água Mãe | "C1" | Hexahydrate |
| | "C2" | Hexahydrate |
| | "C3" | Bischofite |

Tabela 5.34 (à esquerda) - Tabela de quantificação de picos mais intensos dos minerais identificados em Difração de Raios X; Tabela 5.35 (à direita) - Tabela de minerais mais representativos de picos mais intensos em cada amostra.

5.9- Determinação do pH e Condutividade

A determinação do pH e Condutividade refere-se às seis amostras de Água Mãe, recolhidas do Recipiente Principal, nas primeira e segunda extrações com as seringas a diferentes alturas no cabo metálico. Os resultados referentes às medições efetuadas nas seis amostras de Água Mãe encontram-se abaixo na tabela 5.36. As unidades correspondentes à medição da Condutividade são dadas em mS/cm (MiliSiemens/cm).

| 1ª Extração | Condutividade | pH | 2ª Extração | Condutividade | pH |
|----------------------------------|---------------|------|----------------------------------|---------------|------|
| Amostra superficial | 38.5 mS/cm | 5.30 | Amostra superficial | 41.5 mS/cm | 6.07 |
| Amostra a meia altura | 39.7 mS/cm | 6.30 | Amostra a meia altura | 40.0 mS/cm | 6.20 |
| Amostra do fundo (0 cm do fundo) | 41.6 mS/cm | 6.33 | Amostra do fundo (5 cm do fundo) | 41.5 mS/cm | 6.25 |

Tabela 5.36 - Resultados do pH e da Condutividade referentes às 6 amostras de Água Mãe recolhidas do Recipiente Principal.

Após a visualização destes resultados, acredita-se que a formação de cristais, na Água Mãe, do Recipiente Principal, teve influência no valor da Condutividade, uma vez que seriam expectáveis Condutividades mais altas (a rondar os 100 mS/cm: valor associado a águas provenientes de Salinas). Além disso trata-se de uma Água Mãe bastante densa (1.28 g/cm³), e enriquecida em iões que podem circular livremente em solução. Assim, os valores mais baixos de Condutividade podem ser explicados pelo facto de os iões, em solução, na Água Mãe, circularem e ficaram retidos na estrutura cristalina dos cristais que se formaram, deixando, portanto, a água mais empobrecida em carga iónica, conduzindo, portanto a uma diminuição na Condutividade.

Relativamente ao pH, era expectável que os valores fossem ligeiramente ácidos, uma vez que a Água Mãe está mais empobrecida em Sódio, comparativamente com a água do mar cujo pH é levemente alcalino e a rondar os valores de 7.4 a 8.5. Assim, a Água Mãe perde um certo grau de alcalinidade, daí que os valores sejam mais baixos e ligeiramente ácidos.

5.10 - Espectrometria de Absorção Atómica, Espectrometria de Emissão de Chama e Cromatografia Iónica

Para efeitos de análise de Espectrometria de Absorção Atómica (determinação do teor em Cálcio e Magnésio), Espectrometria de Emissão de Chama (determinação do teor em Sódio e Potássio) e de Cromatografia Iónica (determinação de Sulfatos e Cloretos), apenas 3 das 6 amostras de Água Mãe recolhidas do Recipiente Principal é que foram analisadas, facto esse que já havia sido referenciado no capítulo 4 da presente dissertação. Assim sendo, a análise deu-se: na amostra correspondente à recolha na terceira seringa (recolha à superfície), da primeira extração de água, ver resultados na linha 3 da tabela 5.37; assim como na amostra correspondente à recolha na terceira seringa (recolha à superfície) da segunda extração de água, ver resultados na linha 4 da tabela 5.37; bem como na amostra correspondente à recolha na segunda seringa (recolha

a partir de uma altura correspondente a metade do nível da água), da segunda extração de água, ver resultados na linha 5 da tabela 5.37. As 3 restantes colheitas estavam demasiado saturadas em sais e matéria orgânica, pelo que não foram possíveis de diluir para proceder com as análises através dos métodos acima mencionados.

| | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|---|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
| Amostra: | Conc. [mg/l] | Conc. [mg/l] | Conc. [mg/l] | Conc. [mg/l] | Conc. [mg/l] | Conc. [mg/l] |
| <u>1º Extração:</u> Recolha à Superfície (3ª seringa) | 46864.9 | 13481.4 | 216.6 | 56560.2 | 183880.2 | 124856.1 |
| <u>2º Extração</u> Recolha à Superfície (3ª seringa) | 45781.7 | 12646.0 | 195.9 | 58310.3 | 186137.7 | 121198.1 |
| <u>2º Extração:</u> Recolha a altura correspondente a metade do nível da água (2ª seringa) | 43247.1 | 12267.0 | 193.5 | 55393.5 | 161292.7 | 119838.6 |

Tabela 5.37 - Concentrações iónicas (mg/l) na solução de Água Mãe recolhida do Recipiente Principal.

Após a visualização dos resultados obtidos constata-se que a concentração do ião Magnésio se destaca perante as concentrações dos iões de Cálcio, Potássio e Sódio. Os iões de Cálcio estão presentes numa concentração significativamente mais baixa comparativamente com os de Potássio, Sódio e Magnésio. Verifica-se uma quantidade de ião Sódio um pouco mais elevada do que seria expectável, uma vez que a Água Mãe deveria estar mais empobrecida naquele catião, tal como já foi referido anteriormente na presente dissertação. Os Cloretos são o grupo aniónico presente em maior concentração, na Água Mãe, embora não haja uma diferença significativa destes comparativamente com o grupo aniónico dos Sulfatos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo a precipitação de sais de Magnésio, sob forma de cristais, a partir da Água Mãe, caracterizando as soluções e fases minerais envolvidas na experiência. Era de esperar um aparecimento predominante de cristais de Sulfato de Magnésio e de Epsomite, em particular. Para o efeito foram recolhidas, para além da Água Mãe (presente no Recipiente Principal mas com origem da Salina de Santiago da Fonte), amostras de Argila Ilítica na cidade de Aveiro e Lama, do cristalizador, da Salina de Santiago da Fonte, também pertencente à cidade de Aveiro.

Para a recolha de Lama e Argila, tal e qual como se encontravam no campo, houve o estudo da Perda de Água de uma pequena parte daquelas amostras, designada como Amostra de Referência. Verificou-se que a Perda de Água da Amostra de Referência da Argila, colocada na estufa até secar totalmente, foi mais rápida do que a Perda de Água da Amostra de Referência da Lama. Tal facto já era de esperar porque a Lama tem muito mais água associada do que a Argila, que simplesmente se encontrava húmida.

A densidade da água mãe foi de 1.28 g/cm^3 , valor alto e expectável dada a enorme concentração em iões e sais dissolvidos.

Relativamente ao processo de Refinação/beneficiação e Separação de partículas em material “*Overflow*” e “*Underflow*”, do qual foram obtidas polpas contendo Lama e polpas contendo Argila, distribuídas por diversos recipientes, provetas e tabuleiros, pôde concluir-se o seguinte:

- Peso de Água e Fração de Água da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)] são mais baixos do que o Peso de Água e Fração de Água da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)];
- Peso dos Sólidos da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)] é mais alto do que o Peso dos Sólidos da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)];
- Diluição da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Lama Primavera” [A.R/Bs (L.P)] é maior do que a diluição da Amostra usada para Refinação/beneficiação e Separação de “Argila Aveiro” [A.R/Bs (A.A)];
- Peso dos Líquidos da polpa de água contendo “Argila Aveiro” é mais baixo do que o Peso dos Líquidos da polpa de água contendo “Lama Primavera”;
- Peso dos Sólidos da polpa de água contendo “Argila Aveiro” é mais alto do que o Peso dos Sólidos contendo “Lama Primavera”;
- Diluição da polpa contendo “Lama Primavera” é maior do que a diluição da polpa contendo “Argila Aveiro”;
- Os pesos específicos das polpas distribuídas nos tabuleiros b), a repousar à temperatura ambiente, bem como das amostras floculadas a)F colocadas em recipientes (copos), apresentam valores baixos comparado com as restantes polpas.

Relativamente à Separação Granulométrica por via húmida, foi possível concluir o seguinte:

- A polpa referente à “Lama Primavera” “*Overflow*” contém 94.48% de partículas finas (<45µm), a polpa referente à “Lama Primavera” “*Underflow*” contém 89.04% de partículas finas (<45µm), a polpa referente à “Argila Aveiro” “*Overflow*” contém 69.36% de de partículas finas (<45µm), e a polpa referente à “Argila Aveiro” “*Underflow*” contém 57.15% de partículas finas (<45µm).

Relativamente à Separação Granulométrica da fração fina, através da visualização da curva dimensional da fração fina e da tabela de dados associados, fornecidas pelo aparelho *Sedigraph*, foi possível concluir o seguinte:

- O diâmetro esférico equivalente médio referente à “Lama Primavera” “*Overflow*” é de 3.46µm e a percentagem de partículas finas é de 86.5%, das quais 29.3% correspondem a argila, 18% correspondem a silte fino, 28.8% a silte médio e 10.4% a silte grosso;
- O diâmetro esférico equivalente médio referente à “Lama Primavera” “*Underflow*” é de 4.56µm e a percentagem de partículas finas é de 82.9%, das quais 23.7% correspondem a argila, 16.1% correspondem a silte fino, 29.8% a silte médio e 13.3% a silte grosso;
- O diâmetro esférico equivalente médio referente à “Argila Aveiro” “*Overflow*” é de 0.19µm e a percentagem de partículas finas é de 54%, das quais 28.1% correspondem a argila, 7% correspondem a silte fino, 10.5% a silte médio e 8.4% a silte grosso;
- A percentagem de partículas finas referente à “Argila Aveiro” “*Underflow*” é de 49.1%, das quais 40.9% correspondem a argila, 3.5% correspondem a silte fino, 2.2% a silte médio e 2.5% a silte grosso.

Estar-se-ia à espera que as percentagens das frações finas obtidas por Separação Granulométrica por via húmida e por Separação Granulométrica da fração fina fossem idênticas, o que não se verifica. Há que ter em conta que a curva dimensional correspondente à fração fina, fornecida pelo aparelho *Sedigraph*, começa a fazer a leitura nas abcissas a partir de 0.10µm e não a partir de 0. O que significa que houve uma percentagem de amostra inferior a 0.10 µm que não foi contabilizada e que poderia ser determinante para fazer igualar as frações finas entre os dois métodos de Separação Granulométrica.

Efetuando as diferenças entre as percentagens das frações finas obtidas por Separação Granulométrica por via húmida e obtidas por Separação Granulométrica da fração fina, obtêm-se os seguintes valores:

- “Lama Primavera” “*Overflow*”: 7.98% de diferença;
- “Lama Primavera” “*Underflow*”: 6.14% de diferença;
- “Argila Aveiro” “*Overflow*”: 15.36% de diferença;
- “Argila Aveiro” “*Underflow*”: 8.05%.

Assim sendo, as diferenças na separação do material “*Overflow*” são maiores do que as diferenças na separação de material “*Underflow*”. Tal facto pode indicar que o processo de Refinação/beneficiação e Separação das partículas foi mais eficaz na obtenção do material “*Underflow*”, do que no material “*Overflow*”.

Relativamente à Análise Mineralógica dos Cristais formados a partir da Água Mãe do Recipiente Principal constatou-se o seguinte:

- Cristal denominado por “Cubo”: presença de Thenardite;
- Cristal denominado por “Bastonete”: presença de Thenardite;
- Cristal denominado por “Aguilha”: presença de Halite.

Relativamente à Análise Mineralógica dos Cristais formados nas amostras floculadas, constatou-se o seguinte:

- Crostas de cristais do floculado de “Argila Aveiro” “*Overflow*”: presença de Thenardite;
- Crostas de cristais do floculado de “Argila Aveiro” “*Underflow*”: presença de Goethite, Feldspato Potássico, Halite, Hematite, Alunites e Jarosites;
- Crostas de cristais do floculado de “Lama Primavera” “*Overflow*”: presença de Ilite, Halite, Caulinite, Alunites e Jarosites;
- Crostas de cristais do floculado de “Lama Primavera” “*Underflow*”: presença de Quartzo, Halite e Alunites.

Relativamente à Análise Mineralógica dos Cristais formados nas polpas a repousar em tabuleiro, à temperatura ambiente, constatou-se o seguinte:

- Cristais formados no tabuleiro referentes à polpa “Argila Aveiro” “*Overflow*”: presença de Halite;
- Cristais formados no tabuleiro referentes à polpa “Argila Aveiro” “*Underflow*”: presença de Halite;
- Cristais formados no tabuleiro referentes à polpa “Lama Primavera” “*Overflow*”: presença de Halite;
- Cristais formados no tabuleiro referentes à polpa “Lama Primavera” “*Underflow*”: presença de Halite.

Estar-se-ia à espera de se ter obtido minerais com composição Magnesiana, nos casos anteriores, dado que fazia também parte dos objetivos da presente dissertação, mas o mesmo não aconteceu nos casos supracitados.

Relativamente à Análise Mineralógica dos Cristais formados em recipiente de vidro com Água Mãe restante do processo de Refinação/beneficiação e Separação “*Overflow*” e “*Underflow*”, constatou-se o seguinte:

- Cristal denominado por “C1”: presença de Bloedite, Hexahydrate, Jarosites, Thenardite e Alunites. Especial destaque neste cristal para a presença de Hexahydrate (Sulfato de Magnésio Hidratado) e de Bloedite (Sulfato de Magnésio e de Sódio Hidratados), porque apresentam composição Magnesiana, tal como se estava à espera e fazia parte dos objetivos da presente dissertação.
- Cristal denominado por “C2”: presença de Hexahydrate, Kieserite, Strengite e Jarosites. Especial destaque neste cristal para a presença de Hexahydrate e Kieserite (ambos Sulfatos de Magnésio Hidratados), porque apresentam composição Magnesiana, tal como se estava à espera e fazia parte dos objetivos da presente dissertação.

- Cristal denominado por “C3”: presença de Bischofite, Coquimbite e Jarosites. Especial destaque para a presença de Bischofite, na análise mineralógica efetuada deste cristal, o que era expectável e se enquadrava nos objetivos da presente dissertação, porque, apesar de não ser Sulfato de Magnésio, contém composição Magnesiana, mas sob forma de Cloreto de Magnésio hidratado.

Visualizando a figura 6.1 abaixo pode-se constatar que a temperatura da estufa poderá ter aumentado um pouco, de forma não controlada, levando a que a Epsomite se tenha transformado em Hexahydrate, no caso dos cristais “C1” e “C2”, pela perda de uma molécula de água.

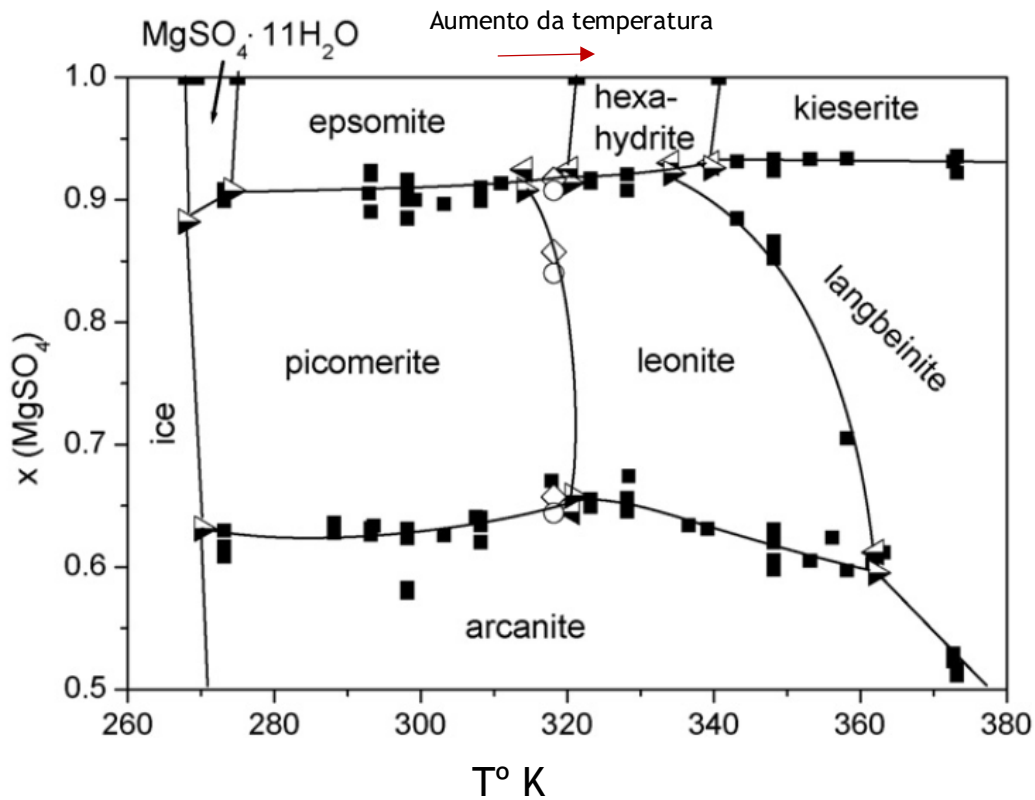


Fig. 6.1 - Diagrama demonstrando a dependência da temperatura da fração molar de MgSO_4 da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (o) estudo a 318 K; outros estudos (◊) em 318 K; (▶) e (◀) ponto triplo de sal, e (■). Imagem retirada de Wolmann & Voigt (2010).

Visualizando o diagrama da figura 6.2 abaixo, mostrando as fases minerais do sistema $\text{Mg-Na-K-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, pode-se constatar que se obtiveram, relativamente à mineralogia dos cristais formados, em termos de evaporitos marinhos, no âmbito da presente dissertação, os minerais que se encontram nas fases circundadas a vermelho. Também se considerou pertinente e indispensável circundar a fase do mineral correspondente à Epsomite.

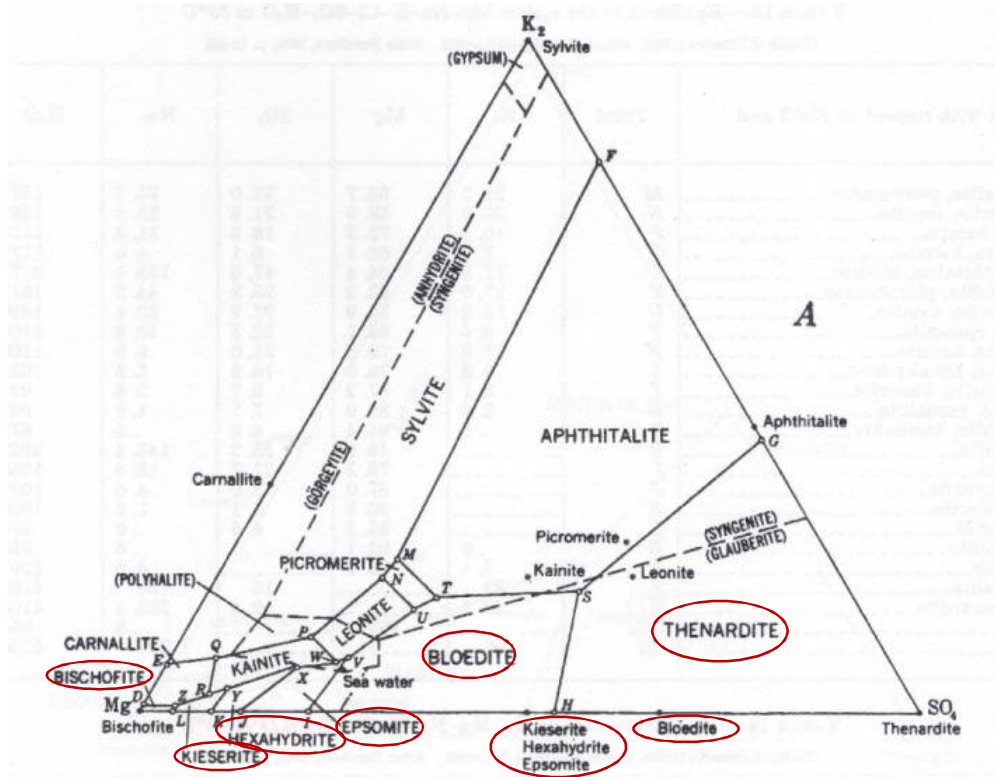


Fig. 6.2- Diagrama A a 25°C, mostrando o campo de estabilidade de sais oceânicos. Os campos para os sais de Cálcio estão destacados com linhas a tracejado. Diagrama retirado de (Stewart, F. H; 1963).

Após toda a Análise Mineralógica efetuada conclui-se, portanto, que não havia necessidade de recolha de Argila e Lama, como “substratos” adjuvantes, para a Água Mãe, na fomentação do processo de formação de cristais com a composição Magnesiana. Isto porque, estes cristais apenas se formaram em Água Mãe isenta de partículas de Argila ou Lama. O facto de não se terem formado cristais com composição Magnesiana a partir das polpas contendo Argila e Lama pode ser explicado através da figura 6.3 abaixo. O catião Magnésio permanece agregado às cargas elétricas negativas dos minerais argilosos, sem formar minerais próprios. Com as Lamas acontece o mesmo, dado que as mesmas também contêm imensas partículas argilosas.

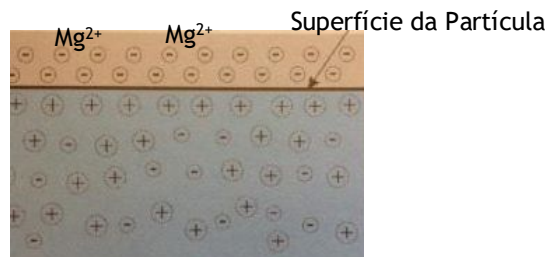


Fig. 6.3 - A dupla camada elétrica numa partícula de argila; Imagem retirada de (Fernandes, M.M; 2011).

Relativamente à Análise Química da Água Mãe, constatou-se o seguinte:

- Os valores de pH das seis amostras recolhidas, nas seringas, diretamente do Recipiente Principal, são ligeiramente ácidos variando entre os valores 5.30 e 6.25, (tabela 5.36 do capítulo 5 da presente dissertação). A Água Mãe não é tão alcalina como a Água do mar (com pH a rondar os valores de 7.4 e 8.5). A Água do mar tem bastante mais Sódio do que a Água Mãe, daí que também seja mais alcalina comparativamente com a Água Mãe.
- Os valores de Condutividade das seis amostras recolhidas, nas seringas, diretamente do Recipiente Principal, são mais baixos do que o esperado, variando entre os valores de 38.5 mS/cm e 41.6 mS/cm, (tabela 5.36 do capítulo 5 da presente dissertação). A Água Mãe é bastante densa e carregada em sais e iões dissolvidos, daí que se esperasse uma Condutividade a rondar os 100mS/cm (valor associado a águas provenientes de Salinas). Os valores mais baixos podem ser explicados pelo facto de alguns iões ficarem retidos na estrutura cristalina dos cristais que se formaram na Água Mãe, do Recipiente Principal, fazendo com que esta fique mais empobrecida em carga iónica e portanto com uma Condutividade mais baixa.
- Os valores da concentração de Magnésio (em mg/l) na Água Mãe são elevados, tal como já seria de esperar, sendo até os mais altos comparados com as concentrações de Cálcio, Potássio e Sódio, (tabela 5.37 do capítulo 5 da presente dissertação). Foi obtida uma quantidade de ião Sódio um pouco mais elevada do que seria expectável, uma vez que a Água Mãe deveria estar mais empobrecida naquele catião. No entanto, tal facto pode explicar a presença persistente de Halite nos cristais em estudo da presente dissertação. Os Cloretos são o grupo aniónico presente em maior concentração, na Água Mãe, embora não haja uma diferença significativa destes comparativamente com o grupo aniónico dos Sulfatos, (tabela 5.37 do capítulo 5 da presente dissertação). As concentrações em mg/l de todos estes iões foram obtidas usando os métodos de Espectrometria de Absorção Atómica, Espectrometria de Emissão de Chama e Cromatografia Iónica.

Em conclusão, pode afirmar-se que o objetivo da presente dissertação foi atingido, pois foram obtidos cristais com composição Magnesiana. Pode ainda inferir-se, pelo facto dos cristais se terem formado fundamentalmente em Água Mãe isenta de partículas de Argila ou Lama, que o ião Magnésio tenha sido retido nesses materiais, conferindo-lhes um beneficiamento tecnológico.

Uma perspetiva de trabalho futuro poderia passar pela extração de Magnésio dos cristais obtidos para que o mesmo pudesse ser empregue a nível de saúde e medicina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adel, A. A. et al. (2013). Watson, R. R. et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 1), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Amaral, J.P. (2013) - *Monitorização da massa de águas subterrâneas Cretácico de Aveiro*. Dissertação de Mestrado, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Arroteia, J.C. (2011) - *Notas Geográficas do Município de Aveiro*, Edição: Museu do 'Casal' de Monte Redondo 2425 - 617 MONTE REDONO - LR, Série: Estudos e Documentos nº2.

Baptista, A. M. (1991) - *Magnésio: o seu papel biológico, nutrição e patologia*. Projeto de Licenciatura em Ciências da Nutrição, Biblioteca da Universidade do Porto.

Basto, E.F.P. (1920) - *Contribuição para o estudo das Salinas de Aveiro*, Revista de Química Pura e Aplicada, Série II, V Anno, Número 1-4.

Bendich, A. (2013). Watson, R. R. et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Series Editor Page), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Bernardes, C. et. al. (2013) - *Geologia: Recursos, Riscos e Património*, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Bonito, F. A. (2008) - *Reologia dos lodos e de outros sedimentos recentes da Ria de Aveiro*. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro.

Brindley, G. M. & Brown G. (1980) - *Crystal Structures of Clay Minerals and their X - Ray Identification*. Mineralogical Society, Monograph no.5, London, 485 p.

Dias, J. A. (2004) - *Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*, versão preliminar, capítulo III.

Domingues, M. M (1991) - *MAGNÉSIO*, Licenciatura em Ciências da Nutrição, Universidade do Porto.

Duffine, A. E. & Volpe S.L; (2013). Watson, R. R. et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 8), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

EcoSal Atlantis:

<http://ecosal-atlantis.ua.pt/index.php?q=pt-pt/content/salgado-de-aveiro>

Eshkoli, T. et al; (2013). Watson, R. R. *et al.* (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 3), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Faina Académica, Esquema de uma salina (Conselho do Salgado - Documentos):
<http://conselhosalgado.web.ua.pt/documentos.aspx>

Fernandes, M. M. (2011) - *Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais*, Volume 1, 2ª Edição, FEUP Edições.

Gamelas, J. (1999) - *Roteiro do Ecomuseu da Marinha da Entroncalhada*. Coordenação científica: Divisão de museus e patrimónios da C.M.A., Câmara Municipal de Aveiro.

Gomes, J. H. (2015) - *Propriedades de lamas de salinas de Aveiro, tendo em vista aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas*. Dissertação de Doutoramento, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Henriques, S.P (2014) - *Ensaio de Beneficiação de “bentonite” de Avis (portugal) para aplicação em Geologia Médica*, Dissertação de Mestrado, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Kazaks, A; (2013). Watson, R.R. *et al.* (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 4), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Liu, S. & Chacko S. A; (2013). R.R. Watson *et al.* (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 2), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Mahale, N. et al; (2014) - *Relation of Magnesium with insulin resistance and inflammatory markers in subjects with known Coronary artery disease*, Journal of Cardiovascular Disease, Research Vol.5/ Issue 1 Jan-Mar, 2014.

Martins, F. & Silva A. (2008) - *A Articulação do Sal Português aos Circuitos Mundiais - Antigos e Novos Consumos*. Instituto de História Moderna. Universidade do Porto; 2008. “Velhos produtos, Novos consumos”.

Mumadona (959) - *Livro de D. Mumadona*, Torre do Tombo, Documento composto, Código de Referência PT/TT/CSMOG/L1:
<http://digitarq.dgarq.gov.pt/details?id=1380781>

NIH (National Institutes of Health) - Office of Dietary Supplements:
<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-Consumer/>
<https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>

Pereira, T. G. (1990) - *Influência do Magnésio no Metabolismo Lipídico e Lipoproteico e em Algumas Situações Cardiovasculares*. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Nova de Lisboa.

Pessoa, J.C. (1993) - *Cromatografia: Técnicas experimentais*. Departamento de Engenharia Química, IST.

Ribeiro, A. et al. (2006) - *Importância das salinas activas na gestão e conservação de aves (Limícolas e Larídeos) na Ria de Aveiro*. Relatório de projecto do curso de Biologia. Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro.

Rocha, F.J. (1993) - *Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro*. Dissertação de Doutoramento, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Romero, J. (2010) - *Características de las aguas minerales y fangos, uso y control de la calidad de estos recursos*:

<http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/mednat/peloides.pdf>

Shechter, M. & Shechter A. (2013). Watson, R.R et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 13), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Silva, M. S. (2007) - *O Salgado de Aveiro: Importância conservacionista e perspectivas de uso futuro*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro.

Simões, M. (1983) - *Métodos instrumentais para análise química quantitativa de águas subterrâneas e sua aplicação na caracterização do sistema aquífero cenozóico do baixo Tejo em Almada*. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos (APRH). Revista portuguesa de Química.

Stewart, F.H. (1963) - *Data of Geochemistry*, 6th edition, Chapter Y - Marine Evaporites

Teixeira, C. & Zbyszewski, G. (1976) - *Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000, Folha 16A (Aveiro)* e respetiva notícia explicativa. Serviços Geológicos de Portugal.

Terroso, D. L. (2005) - *Argilas/Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia*, Dissertação de mestrado, Departamento Geociências, Universidade de Aveiro.

Tzanakis, I. P. & Oreopoulos, D. G; (2013). Watson, R.R. et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Chapter 5), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p.

Watson, R. R; et al. (2013). Watson, R. R; et al. (editors.) - *Magnesium in Human Health and Disease*, Nutrition and Health, (Preface), © Springer Science+Business Media, New York, 309 p

Wolmann, G. and Voigt, W. (2010) - *Solid-liquid phase equilibria in the system K₂SO₄-MgSO₄-H₂O at 318K*, Georgia Wollmann, Wolfgang Voigt, *Fluid Phase Equilibria* 291 (2010) 151-153 Elsevier, journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid