



Universidade de Aveiro
2021

**ANDRÉ FILIPE
PEREIRA VALENTE** **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS
PARA APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS:
OS BARROS DE BEJA**



Universidade de Aveiro
2021

**ANDRÉ FILIPE
PEREIRA VALENTE**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ARGILOSOS
PARA APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS:
OS BARROS DE BEJA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e sob coorientação do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutora Carla Alexandra de Figueiredo Patinha
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

orientador

Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha
professor catedrático da Universidade de Aveiro

arguente

Doutora Ana Carina Tavares Quintela dos Santos
Investigadora do RAIZ Instituto de Investigação da Floresta e Papel

agradecimentos

A elaboração desta dissertação possibilitou-me crescer tanto a nível profissional como pessoal pelo facto de ter trabalhado com pessoas com enorme conhecimento e experiência e, felizmente, tive o privilégio de adquirir parte desse conhecimento. Portanto, gostaria de agradecer às seguintes pessoas: Ao Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, primeiramente, por me ter aceitado como seu orientando, e, posteriormente, pelo incomparável conhecimento e aconselhamento que detém e que me transmitiu através do auxílio científico e técnico. Ao Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva que foi meu orientador no projeto de licenciatura e, agora, como coorientador da tese de mestrado, pela preocupação, conhecimento transmitido e por estar sempre disponível a ajudar. À Engenheira Denise Terroso, pelo conhecimento dado em laboratório, pela simpatia e amizade e pela ajuda nos ensaios efetuados. À Engenheira Cristina Sequeira, pela simpatia e pelos ensaios efetuados. À Investigadora Slavka Carvalho, pela amável disponibilidade em ajudar, pela simpatia, amizade e conselhos quer no laboratório quer a nível profissional. À Investigadora Erika Davim pela disponibilidade e pela ajuda em efetuar o ensaio da viscosidade. À Engenheira Célia Miranda e à Doutora Celeste Azevedo pelos ensaios efetuados que contribuíram para a realização desta dissertação. Ao Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e às suas pessoas, desde técnicos, investigadores a docentes que, de certa forma, contribuíram para a minha evolução pessoal, académica e profissional. Aos meus colegas de laboratório pelo companheirismo e a todos os meus amigos. Por fim, agradeço também aos meus pais por todo o apoio e amor incondicional.

palavras-chave

solos residuais, argila, minerais argilosos, peloterapia, Gabros de Beja

resumo

Os efeitos terapêuticos e/ou cosméticos das argilas são amplamente reconhecidos e o seu uso é tão antigo como a própria humanidade. Têm sido utilizadas em vários países, em termas ou centros de talassoterapia, para tratar problemas reumatológicos, doenças de pele ou para fins cosméticos.

Atualmente, o uso de geoprodutos para tratamentos é conhecido como Geoterapia. A Peloterapia é uma variante da Geoterapia e consiste no uso de argilas por via interna ou externa devido às suas propriedades: analgésica, anti-inflamatória, cicatrizante, tonificadora, vitalizante e antitóxica.

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar oito amostras de solos residuais recolhidos na zona de Beja e averiguar se apresentam, ou não, características adequadas para a utilização em peloterapia.

Realizaram-se diversos ensaios de caracterização granulométrica, mineralógica, físico-química e tecnológica dessas amostras de argilas. Entre os ensaios realizados para verificação da sua adequabilidade para peloterapia, selecionaram-se: granulométricos como curva granulométrica, sedigraph e superfície específica; mineralógicos por Difração de Raios X (DRX) de agregados orientados e não orientados; físico-químicos por Fluorescência de Raios X (FRX), matéria orgânica (MO), pH, condutividade, Capacidade de Troca Catiónica (CTC); e tecnológicos como tempo de arrefecimento, abrasividade, limites de consistência, expansibilidade, viscosidade, calor específico e absorção de óleo.

As amostras Beja 3, Beja 21 e Beja 40 cumprem os valores mínimos aceitáveis para serem utilizadas em peloterapia, no entanto, sugere-se a elaboração de ensaios futuros com o intuito de averiguar se são prejudiciais para a saúde humana e maximizar os seus efeitos benéficos.

keywords

residual soils, clay, clay minerals, pelotherapy, Gabros of Beja

abstract

The therapeutic and/or cosmetic effects of clays are widely recognized, and their use is as old as humanity itself. The use of clays in many countries, in spa or thalassotherapy centres, to treat rheumatological or skin problems or for cosmetic purposes is frequent. Geotherapy is the treatment with geoproducts. Pelotherapy is a variant of geotherapy and consists of the use of internal or external clays due to its properties: analgesic, anti-inflammatory, healing, toning, vitalizing and antitoxic.

The main objective of this work was to study eight residual soil samples collected in the Beja region and to verify if they present or not suitable characteristics for use in pelotherapy.

The author selected several laboratory tests to characterize the selected samples, such as particle size, mineralogical, physicochemical, and technological of these clay samples. Among these tests performed to verify its suitability for pelotherapy, the author selected the following: particle size such as particle size curve, sedigraph and specific surface; physicochemical by X-ray fluorescence (XRF), determination of organic matter (MO), pH, conductivity, Cation Exchange Capacity (CTC); mineralogical by X-ray Diffraction (XRD) of oriented and unoriented aggregates; and technological such as cooling time, abrasiveness, consistency limits, expandability, viscosity, specific heat and oil absorption.

Beja 3, Beja 21 and Beja 40 samples meet the minimum acceptable values to use in pelotherapy, however, it is suggested that future trials be carried out to ascertain whether they are harmful to human health and maximize their beneficial effects.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Estrutura da tese	3
CAPÍTULO 2: ESTADO DE ARTE	5
2.1. Perspetiva histórica	5
2.2. Argila.....	8
2.2.1. Conceito de argila	8
2.2.2. Génese das argilas e dos minerais argilosos.....	9
2.2.3. Composição mineralógica e química	9
2.2.4. Principais minerais argilosos.....	12
2.2.4.1. Grupo da Caulinite.....	12
2.2.4.2. Grupo da Illite.....	12
2.2.4.3. Grupo da Montmorilonite	13
2.2.5. Propriedades das argilas.....	13
2.3. Argila em peloterapia	14
2.3.1. Via Externa.....	16
2.3.2. Via Interna	17
CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	19
3.1. Enquadramento geográfico	19
3.2. Enquadramento geológico	21
3.3. Solos residuais	23
CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Amostragem	27
4.2. Caracterização laboratorial.....	28
4.2.1. Caracterização granulométrica.....	29
4.2.1.1. Granulometria da fração grosseira	30
4.2.1.2. Granulometria de fração fina	31
4.2.1.3. Sedimentação	32
4.2.1.4. Granulómetro de Raios X (Sedigraph)	33
4.2.2. Superfície Específica (BET).....	33
4.2.3. Caracterização físico-química	34
4.2.3.1. Determinação do pH.....	35
4.2.3.2. Determinação da condutividade elétrica	36
4.2.3.3. Determinação do teor em matéria orgânica	37
4.2.3.4. Determinação da Capacidade de Troca Catiónica	38
4.2.4. Caracterização mineralógica por Difração de Raios X	40
4.2.5. Caracterização tecnológica.....	42

4.2.5.1. Tempo de arrefecimento.....	42
4.2.5.2. Calor Específico.....	43
4.2.5.3. Abrasividade	43
4.2.5.4. Expansibilidade.....	44
4.2.5.5. Limites de Consistência	45
4.2.5.6. Absorção de óleo	48
4.2.5.7. Viscosidade.....	49
CAPÍTULO 5: ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	51
5.1. Análise granulométrica.....	51
5.2. Superfície específica	53
5.3. Análise físico-química	54
5.3.1. pH	54
5.3.2. Condutividade elétrica.....	54
5.3.3. Matéria orgânica	55
5.3.4. Capacidade de troca catiónica.....	56
5.3.5. Elementos maiores, menores e vestigiais	56
5.3.6. Análise mineralógica.....	58
5.3.6.1. Agregados não orientados.....	59
5.3.6.2. Agregados orientados.....	64
5.4. Análise tecnológica.....	65
5.4.1. Limites de consistência.....	65
5.4.2. Abrasividade	65
5.4.3. Tempo de arrefecimento.....	66
5.4.4. Calor específico.....	67
5.4.5. Expansibilidade.....	67
5.4.6. Absorção de óleo	68
5.4.7. Viscosidade	68
5.5. Síntese interpretativa dos resultados.....	70
5.5.1. Análise granulométrica.....	70
5.5.2. Superfície específica	72
5.5.3. Análise físico-química	72
5.5.4. Elementos maiores, menores e vestigiais	74
5.5.5. Análise mineralógica.....	76
5.5.6. Análise tecnológica	77
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXO 1	93
ANEXO 2	96

ANEXO 3 99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - A tábua de Nippur (III milénio a.C.) é hoje considerada o texto medicinal mais antigo, contendo várias receitas médicas (Museu da Farmácia, 2015). 5

Figura 2 - *Terra Sigillata* em formato de moedas carimbadas com selo Artemis (Fundação Calouste Gulbenkian, 2021). 6

Figura 3 - Exemplo de um homem com lama espalhada nas pernas (retirado de Reis, 2005). 7

Figura 4 - Unidade base de todos os silicatos (adaptado de Carvalho, 2005). 9

Figura 5 - Estrutura do grupo aniónico SiO_4^{4-} (adaptado de Carvalho, 2005) 10

Figura 6 - Camadas de tetraedros junto com camadas de octaedros (adaptado de Carvalho, 2005). 11

Figura 7 - Aplicação da argila via externa (retirado de Biologique Recherche, 2015). 16

Figura 8 - Argila misturada com água para consumo. 17

Figura 9 - Enquadramento geográfico do local em estudo (adaptado de Duque & Almeida, 1998). 19

Figura 10 - Área de estudo onde foram recolhidas as amostras de Beja. 20

Figura 11 - Área de estudo onde foram recolhidas as amostras de Pias. 20

Figura 12 - Complexo Ígneo de Beja (CIB) (adaptado de Fonseca, 1995). 21

Figura 13 - Carta Geológica de Portugal, Folha 8, escala 1:200 000 (adaptado de Oliveira, 1988). 21

Figura 14 - Monumento em Beja constituído por gabros. 23

Figura 15 - Divisão dos solos residuais em laterítico e saprolítico (Marangon, 2004). 24

Figura 16 - Afloramentos de caliços em Pias. 25

Figura 17 - Locais de amostragem em Beja. 27

Figura 18 - Afloramento de caliços em Pias. 28

Figura 19 - Monta da Figueira onde foi recolhida a PMF. 28

Figura 20 - Amostras colocadas em tabuleiros para serem secas a 40 °C numa estufa. 30

Figura 21 - Série normalizada de 10 peneiros. 30

Figura 22 - Peneiramento da fração fina. 31

Figura 23 - Amostras colocadas numa estufa a 40 °C. 31

Figura 24 - Separação por sedimentação - Lei de Stokes. 32

Figura 25 - SediGraph III Plus do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. 33

Figura 26 - Agitação e medição do pH. 36

Figura 27 - Condutivímetro Multi Range - HI 9033. 36

Figura 28 - Cadinhos colocados na mufla para eliminar a matéria orgânica. 37

Figura 29 - Amostras embebidas em acetato de amónio. 39

Figura 30 - Filtração (a) e posterior preparação para a destilação (b). 39

Figura 31 - Exemplo figurativo do funcionamento do FRX (retirado de CAMPOS, P.H.O.V, 2021). 40

Figura 32 - Exemplo figurativo do funcionamento do DRX (retirado de Silva, 2002). 41

Figura 33 - Difractómetro e o respetivo difratograma. 42

Figura 34 - Medição da temperatura através de um termómetro digital. 42

Figura 35 - Agitação da mostra e posterior ensaio no abrasivímetro. 43

Figura 36 - Ensaio de expansibilidade nas amostras estudadas. 45

Figura 37 - Passos para determinar o LL (%). 47

Figura 38 - Passos para determinar os LL (%). 48

Figura 39 - Ensaio de absorção de óleo com recurso a óleo de linhaça. 49

Figura 40 - Determinação da viscosidade através de um viscosímetro. 50

Figura 41 - Mapa de amostragem. 51

Figura 42 - Rendimento < 63 µm das amostras em estudo. 52

Figura 43 - Rendimento < 2 µm das amostras em estudo. 52

Figura 44 - Curvas granulométricas das amostras em estudo. 53

Figura 45 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 3. 60

Figura 46 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 21. 60

Figura 47 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 40. 61

Figura 48 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 1. 61

Figura 49 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 2. 62

Figura 50 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 3. 62

Figura 51 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra PMF.	63
Figura 52 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 5.	63
Figura 53 - Tempo de arrefecimento das amostras em estudo.	66
Figura 54 - Representação gráfica que relaciona os valores da viscosidade com rotações por minuto.	69
Figura 55 - Textura granulométrica da Beja 3 (a) e Beja 21 (b).	70
Figura 56 - Textura granulométrica da Beja 40 (a) e Pias 1 (b).	71
Figura 57 - Textura granulométrica da Pias 2 (a) e Pias 3 (b).	71
Figura 58 - Textura granulométrica da PMF (a) e Pias 5 (b).	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo de uma composição química de uma argila.	8
Tabela 2 - Benefícios para a saúde de alguns elementos químicos (Gomes & Silva, 2006).	15
Tabela 3 - Limite máximo dos metais pesados em produtos cosméticos segundo a (1) Health (2012) e (2) EMEA (2008)	16
Tabela 4 - Escala de Wentworth.	29
Tabela 5 - Valores expectáveis de SE em minerais argilosos.	34
Tabela 6 - Classificação do espectro de pH.	35
Tabela 7 - Valores expectáveis de CTC.	38
Tabela 8 - Valores expectáveis de LL (%).	46
Tabela 9 - Valores expectáveis de LP (%).	47
Tabela 10 - Dados obtidos da SE através do BET.	54
Tabela 11 - Valores obtidos através da medição do pH.	54
Tabela 12 - Valores obtidos através da medição da condutividade elétrica.	55
Tabela 13 - Valores obtidos através da medição da matéria orgânica.	55
Tabela 14 - Valores obtidos através da medição da Capacidade de Troca Catiônica.	56
Tabela 15 - Concentrações dos elementos químicos maiores nas amostras analisadas (valores em %). ...	57
Tabela 16 - Concentrações dos elementos menores e vestigiais nas amostras analisadas (valores em mg/kg).	58
Tabela 17 - Composição mineralógica das amostras em estudo.	59
Tabela 18 - Valores de referência dos picos dos minerais argilosos.	64
Tabela 19 - Composição dos minerais argilosos nas amostras em estudo.	64
Tabela 20 - Dados dos limites de liquidez e consistência e índice de plasticidade.	65
Tabela 21 - Dados obtidos através da determinação da abrasividade.	66
Tabela 22 - Valores obtidos através do cálculo do calor específico.	67
Tabela 23 - Valores obtidos da expansibilidade através do cálculo do calor específico (valores em %). ...	67
Tabela 24 - Dados obtidos do cálculo de óleo absorvido pelas amostras (valores em %).	68
Tabela 25 - Dados obtidos através dos ensaios de viscosidade.	69
Tabela 26 - Parâmetros granulométricos das amostras em estudo.	70
Tabela 27 - Dados dos parâmetros físico-químicos.	73
Tabela 28 - Concentração (%) dos elementos maiores mais representativos.	74
Tabela 29 - Concentrações (ppm) de alguns elementos nocivos.	75
Tabela 30 - Composição mineralógica das amostras em estudo.	76
Tabela 31 - Composição dos minerais argilosos nas amostras em estudo.	77
Tabela 32 - Dados dos parâmetros tecnológicos.	77

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito do programa de Mestrado em Engenharia Geológica da Universidade de Aveiro e intitula-se “Caracterização de materiais argilosos para aplicações terapêuticas: os Barros de Beja”.

Os recursos geológicos têm vindo a ganhar maior relevância e utilidade no dia a dia do Homem, mesmo não sendo muitas vezes perceptível por todos. Estes recursos podem ser sólidos, líquidos e gasosos e são aplicados, maioritariamente, devido às suas propriedades físicas e químicas.

Existem inúmeros recursos geológicos no planeta Terra ao qual o Homem tem acesso, tal como a água, poeira, lama e areia, no entanto os materiais argilosos (argila e minerais argilosos) são os mais vulgarmente empregados na indústria. Um estudo realizado por Carretero (2002) conclui que a utilização dos materiais argilosos como medicamento é feito desde a pré-história, sendo tão antiga como a própria humanidade. Desde então o ser humano tem adquirido conhecimentos quer em relação aos benefícios como aos riscos para a saúde dos recursos geológicos. Esta utilização deve-se ao facto deste material ser muito abundante na superfície terrestre e também devido ao seu elevado potencial terapêutico, tal como: anti-inflamatório, antisséptico, bactericida, analgésico, desintoxicante, mineralizante, entre outros. Narrativas de tratamentos através de “terras medicinais”, como é o caso dos materiais argilosos, encontram-se descritas em escrituras nas mais antigas civilizações conhecidas, como é o caso da Mesopotâmia, Antiga China, Antigo Egipto e Antiga Grécia (Carretero, 2002; Carretero et al., 2006; Gomes & Silva, 2007; Gomes et al., 2013). Todavia, a utilização de materiais argilosos para tratamentos e cosmética continua a ser uma prática atual em todo o mundo, seja pela preservação de tradições culturais nativas, em formulações farmacêuticas ou através de práticas integrativas de saúde (Carretero, 2002).

O ramo da Geologia aliado à saúde é conhecido como Geologia Médica ou Geomedicina, e estuda a influência dos materiais e processos geológicos na saúde humana e animal. O estudo de recursos geológicos, nomeadamente de materiais argilosos, para aplicações na área da saúde tem sido, notavelmente, realizado pela nossa universidade, Universidade de Aveiro, e pela Universidade de Sevilha, no que se refere às propriedades físicas e químicas específicas dos minerais argilosos, como composição química, tamanho dos cristais, superfície específica, capacidade de troca catiónica, entre outros (Carretero 2002, Carretero et al., 2006; Gomes & Silva, 2007; Carretero & Pozo, 2010; Gomes et al., 2013). O facto de materiais argilosos conseguirem ser utilizados tanto a nível terapêutico, como cosmético e/ou higiene pessoal é conhecido como geoterapia (Gomes & Silva, 2006). As origens da palavra provêm do grego “geo” que significa terra e de “terapia” que significa tratamento, logo este conceito refere-se ao tratamento realizado com base em recursos geológicos tais como: materiais argilosos, fogo, metais, água, entre outros.

A argila é um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam os minerais argilosos, que são essencialmente filossilicatos hidratados, na grande maioria resultantes da alteração dos silicatos das rochas primárias, e em particular, dos feldspatos. Os minerais de argila mais comuns são: caulinite, ilite, montmorilonite e clorite. A argila é um material que possui diversas composições e propriedades tecnológicas o que origina uma vasta quantidade de potenciais e efetivas aplicações (Henriques, 2014).

Este trabalho incide essencialmente na peloterapia, uma variante da geoterapia, que se encontra desenvolvida no Capítulo 2: Estado de arte.

1.1. Objetivos

A bentonite é um material argiloso que contém vários minerais de argila e é formada a partir de rochas ou cinzas vulcânicas que sofreram alterações durante milhões de anos. O termo bentonite foi inserido por Knight durante a descoberta de uma enorme reserva de formações do Cretáceo, em 1898, no Ford Benton, em Wyoming (EUA). Desde então, a bentonite foi caracterizada como sendo um tipo especial de argila (Souza Santos, 1989). Comparativamente a outras argilas, a bentonite tem propriedades próprias como uma elevada capacidade troca catiónica e superfície específica, $\text{pH} > 6$, permeabilidade e reologia.

Devido ao interesse económico destas argilas especiais, a Direção-Geral de Geologia e Minas (D.G.G.M), atualmente, Direção-Geral de Energia e Geologia (D.G.E.G), desenvolveu, durante 1984 e 1990, um trabalho quer de reconhecimento e pesquisa das formações geológicas potencialmente mais adequadas para a sua ocorrência, como da seleção de áreas mais favoráveis e ainda a caracterização tecnológica da amostragem obtida para este efeito (Pereira, 1993).

A Direção-Geral de Energia e Geologia considerou o maciço gabro-diorítico de Beja uma das potenciais formações em que ocorrem bentonites devido a resultados e conclusões obtidas em trabalhos anteriormente elaborados. Portanto, como os solos residuais de Portugal, e da zona de Beja, em particular, não se encontram bem caracterizados, colocou-se a seguinte questão: “Será que os solos residuais de Beja e Pias apresentam características que se adequam para a sua aplicação em peloterapia?”.

Pretende-se com este estudo:

- Investigar e consultar dados obtidos relacionados com a aplicação de materiais argilosos em tratamentos de saúde e cosmética;
- Amostrar solos residuais de Beja e Pias e caracterizá-los em relação às suas propriedades físico-químicas, mineralógicas, granulométricas e tecnológicas;
- Relacionar os valores obtidos com parâmetros pré-estabelecidos em aplicações terapêuticas;
- Identificar quais as amostras mais adequadas para fins terapêuticos.

Será relevante mencionar que em Portugal não existe legislação específica quanto às propriedades que os materiais argilosos devem possuir para a sua aplicação em peloterapia ser viável (Terroso, 2005). Logo, todas as amostras foram sujeitas a uma gama de ensaios e testes que se entendem como essenciais para a sua caracterização para fins terapêuticos.

Com o propósito de alcançar os objetivos acima propostos serão realizados os seguintes ensaios: granulométrica, mineralógica, física e química e tecnológica. Os ensaios granulométricos consistem em elaborar uma curva granulométrica para cada amostra, a superfície específica interna e externa, o rendimento da amostra para a fração < 63 μm em relação à amostra total e da fração < 2 μm em relação à fração < 63 μm e amostra total. Os ensaios mineralógicos consistem em realizar difração de raios X para determinar a composição mineralógica das amostras. Ensaios físico-químicos consistem em realizar a fluorescência de raios X, pH, condutividade, matéria orgânica, capacidade troca catiónica e iões de troca. Por último, os ensaios tecnológicos consistem em tempo de arrefecimento, abrasividade, limites de consistência, expansibilidade, viscosidade, calor específico e absorção de óleo.

Resumidamente, os ensaios realizados em todas amostras concluem que os materiais argilosos (fração < 63 μm) relativos a Beja demonstram potenciais significativos para a sua utilização em peloterapia.

1.2. Estrutura da tese

Este trabalho está dividido em sete capítulos:

O **capítulo 1** introduz o tema de trabalho, assim como os seus objetivos, faz uma breve descrição dos restantes capítulos e faz referência aos trabalhos já realizados sobre o tema em estudo, destinando-se a documentar o que foi realizado neste âmbito.

O **capítulo 2** relata o estado de arte onde descreve a evolução histórica do uso dos materiais geológicos na saúde da humanidade até ao estado atual, uma breve explicação do que é a argila e os respetivos minerais argilosos e, por fim, a sua aplicabilidade na Geologia Médica.

O **capítulo 3** apresenta o enquadramento geográfico e geológico da área em estudo e aborda, especificamente, a formação dos solos residuais em Beja e Pias.

O **capítulo 4** descreve os materiais amostrados, onde foram recolhidos e os métodos escolhidos para a sua análise.

No **capítulo 5** é realizada a análise dos resultados obtidos dos ensaios realizados e tece algumas considerações em relação a este trabalho, nomeadamente, a interpretação dos resultados que nos permitem averiguar a capacidade das amostras em estudo para a utilização em peloterapia.

O **capítulo 6** refere algumas considerações finais e ainda algumas propostas para desenvolvimento de trabalhos futuros.

São ainda apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho, tal como, os anexos.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE ARTE

2.1. Perspetiva histórica

Desde a antiguidade que os materiais argilosos têm sido utilizados para fins terapêuticos. Segundo Menezes (2005), na Idade Neolítica (4000-3000 a.C.) “*As mais antigas fontes médico-farmacêuticas escritas são provenientes precisamente das civilizações da Mesopotâmia e do Egito*”. Nessa época a argila era utilizada para tratar feridas e também na contenção de hemorragias.

Não se sabe ao certo a origem da geoterapia, mas evidências da utilização de materiais argilosos para fins medicinais e cosméticos remontam à antiguidade sendo que as placas de *Nippur*, escritas há cerca de 2500 a.C., mencionam as argilas como meio de tratamento de feridas e estancamento de hemorragias (Gomes et al., 2009). Existem referências de cerca de 125 fármacos de natureza mineral descritos nestas placas (Figura 1), as chamadas terras medicinais, dos quais se destacam: nitrato de potássio e cloreto de sódio.



Figura 1 - A tábua de Nippur (III milénio a.C.) é hoje considerada o texto medicinal mais antigo, contendo várias receitas médicas (Museu da Farmácia, 2015).

Há relatos que no Antigo Egito usava-se sedimentos de lamas do rio Nilo em aplicações tópicas para tratar problemas nos órgãos femininos e queimaduras da pele. Particularmente, Cleópatra, a rainha do Egito, utilizava limo do Mar Morto para máscaras faciais (Gomes et al., 2009).

Na Grécia, Hipócrates (460 – 370 a.C.) ou o “pai da Medicina”, como também é conhecido, estudava as ações e reações das argilas que aplicava para a cura de doenças nos seus pacientes. Este prestigiado médico grego considerava que através de produtos existentes na Natureza seria possível curar doenças e manter o ser humano saudável (Gomes et al., 2013). Hipócrates e Aristóteles foram responsáveis pelas primeiras designações das terras medicinais sendo que os geoprodutos recebiam uma classificação de acordo com seu local de origem, propriedades e/ou composição mineralógica: *Terra Samia*, *Terra Sigillata*, *Terra de Lemnos*, *Terra Cimolia*, *Terra Sinope*, *Terra Erétria*, *Terra Negra*, entre outras (Gomes et al., 2009).

Galeno (131 – 201 d.C.) viajou até à Ilha grega de Lemnos com o propósito de estudar a preparação e produção da *Terra Sigillata*, pela qual nutria um especial interesse (López-Galindo,

2004). Quando voltou da sua viagem, o grego fez-se acompanhar de cerca de 20 mil tabletes de *Terra Sigillata* (Figura 2). Particularmente na Ilha de Lemnos, este material era aplicado em: tratamento de feridas antigas e picadas e mordidas de animais (Frölich, 2008). Adicionalmente, seria utilizada também para tratar a malária, bem como para tratar infeções gastrointestinais (Gomes et al., 2009).



Figura 2 - *Terra Sigillata* em formato de moedas carimbadas com selo Artemis (Fundação Calouste Gulbenkian, 2021).

Os romanos foram os primeiros a recomendar banhos de lamas com propósitos terapêuticos e admite-se que terá sido Pompeia, esposa do imperador romano Nero, que desenvolveu a máscara facial com o propósito de conservar a delicadeza da pele (Zague et al., 2007). No seu livro “História Natural”, Plínio, o Velho (23-24 a 79 d.C.), descreve a utilização de materiais argilosos, nomeadamente lamas vulcânicas recolhidas perto de Nápoles, no combate a problemas estomacais e doenças intestinais (Gomes et al., 2009).

Na Gália (atualmente França), antes da ocupação romana, os banhos já seriam utilizados em diversas termas, sendo que, depois da ocupação romana, as mesmas foram expandidas (Rautureau et al., 2017).

Com as invasões bárbaras na Europa, a expansão das estações termais diminuiu bastante e só na Idade Média essa atividade foi recuperada. Durante a Idade Média, Juan de Dondis sugeriu aplicações locais de argila para tratar infeções cutâneas e Miguel de Savonarola utilizava argila para tratar inchaços articulares (Iborra & González, 2008).

As Farmacopeias originaram-se durante o período Renascentista (fim do século XVII a meados do século XVIII), simultaneamente com as primeiras classificações mineralógicas. As Farmacopeias regulamentavam os fármacos minerais para usos medicinais através de códigos oficiais, os quais deveriam ser, obrigatoriamente, seguidos aquando da preparação dos medicamentos (Carretero, 2002).

Desde o final do século XVI que, em Itália, o termalismo se tornou bastante popular. Segundo o autor anteriormente referenciado, em França, a chamada medicina termal começou no final do século XVII. Adolf Just (1859-1936) foi um naturopata e o verdadeiro inovador da geoterapia moderna. Devido a um tratamento que realizou quando ainda era criança, tornou-se admirador das forças da natureza. Just descobriu que o corpo humano é afetado pelo magnetismo terrestre, por isso concluiu que poderia ser favorável para a saúde humana caminhar descalço sob a terra. Após estas descobertas, fundou uma sociedade de cura pela terra (Vila y Campaña, 2000).

O desenvolvimento da Cristalografia e Mineralogia no século XVIII e século XIX permitiu melhorar o conhecimento dos minerais aplicados em Farmácia e Cosmética (Carretero, 2002). Atualmente, das 4500 espécies minerais conhecidas, só 30 são utilizadas na indústria farmacêutica e cosmética. Estes são divididos nos seguintes grupos: óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, cloretos, fosfatos e silicatos (Carretero & Pozo, 2010).

Os trabalhos de investigação mais recentes desenvolvidos por diversos cientistas incidem, particularmente, no estudo das propriedades de lamas/argilas e na avaliação se as mesmas são ou não aplicáveis em peloterapia e se têm ou não vantagens terapêuticas.



Figura 3 - Exemplo de um homem com lama espalhada nas pernas (retirado de Reis, 2005).

O número de publicações científicas relacionadas com o uso de lamas/argilas em geomedicina tem vindo a aumentar significativamente devido à crescente preocupação da população em utilizar produtos naturais nos seus tratamentos. De entre as numerosas publicações destacam-se os trabalhos de Gillot (1987), Gomes (1988), Yvon & Ferrand (1996), e Cara et al. (2000). Mais recentemente, Finkelman (2001), López-Galindo, (2004), Carretero et al. (2010), Rautureau et al. (2017) e Iborra & González, (2008). Em Portugal destacam-se alguns autores pelos trabalhos de investigação realizados relacionadas com materiais argilosos para utilização em geomedicina: Gomes & Silva (1996, Terroso (2005), Gomes & Silva (2006),), Silva (2010) Rebelo et al. (2011), Quintela et al. (2012), Henriques (2014), Rocha & Silva (2014), Quintela et al. (2014), Rebelo et al. (2015), Costa et al. (2019), Bastos et al. (2020).

Todos os autores referidos anteriormente publicaram trabalhos importantes no que diz respeito às propriedades termais das argilas/lamas necessárias para a aplicação em peloterapia, assim como as propriedades e os usos terapêuticos das mesmas.

2.2. Argila

2.2.1. Conceito de argila

Não há um consenso relativamente ao conceito de argila, isto porque este termo permite vários significados subjetivos e interpretativos em função da sua génese, das suas propriedades e aplicações. A definição que reúne a maior aceitação nas ciências da terra é a que a argila é um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino (< 0,002 mm) entre os quais se destacam os minerais argilosos, os quais são essencialmente filossilicatos hidratados, na grande maioria resultantes da alteração dos silicatos das rochas primárias, em particular feldspatos (Velho, 2015). A composição de uma argila é dividida em duas partes sendo que uma é constituída essencialmente por minerais argilosos e a outra por diferentes minerais – não argilosos – como silicatos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos e sulfuretos, por exemplo: quartzo, feldspatos, micas, calcite, hematite, entre outros. As proporções destas duas partes são muito variáveis conforme a geologia dos depósitos onde a argila se encontra.

Os minerais argilosos são a base de uma argila e são formados, fundamentalmente, pelos seguintes elementos químicos: oxigénio (O), silício (Si), alumínio (Al), hidrogénio (H), ferro (Fe), magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio (K) e sódio (Na), os quais no estado iónico se assemelham a pequenas esferas que se podem organizar em modelos estruturais tridimensionais (Gomes, 2002). A vasta existência de diferentes tipos de argila deve-se ao facto de esta permitir uma composição química e mineralógica tão diversificada. A tabela seguinte (Tabela 1) apresenta uma possível composição química de uma argila:

Tabela 1 - Exemplo de uma composição química de uma argila.

Elementos	Percentagem (%)
SiO ₂	58.20
TiO ₂	0.65
Al ₂ O ₃	15.40
Fe ₂ O ₃	4.02
FeO	2.45
MgO	2.44
CaO	3.11
Na ₂ O	1.30
K ₂ O	3.24
H ₂ O	5.00
P ₂ O ₅	0.17
CO ₂	2.63

2.2.2. Gênese das argilas e dos minerais argilosos

A argila origina-se e advém de ambientes continentais e marinhos que, por sua vez, se particularizam em subambientes. No ambiente continental, a argila pode ocorrer em ambientes diversos na qual apresenta fácies características de: solo, lacustre, fluvial, lagunar e glacial. É nas capas de meteorização das rochas onde ocorrem os minerais argilosos neoformados. A natureza da rocha-mãe e o grau evolutivo da respetiva alteração física e química, definem se os solos são mais ou menos ricos em argila. É a alteração química a grande contribuinte para a neoformação dos minerais argilosos (Reis, 2005; Gomes et al., 2009). Por outro lado, no ambiente marinho, a argila também pode ocorrer em subambientes distintos em que apresentam fácies características de: plataforma costeira, talude continental, fundo abissal e *rift* oceânico (Gomes, 2002).

Os minerais argilosos têm a sua gênese relacionada com os seguintes processos:

- Neoformação – minerais argilosos que provêm da alteração física e/ou química de outros minerais argilosos pré-existentes;
- Herança – minerais argilosos que resultam da repartição, essencialmente física, de minerais argilosos pré-existentes, transportados desde o lugar inicial de formação para outro local onde foram depositados;
- Transformação – minerais argilosos que resultam de alterações físicas, químicas e mineralógicas de minerais pré-existentes.

2.2.3. Composição mineralógica e química

É importante perceber a estrutura molecular base da argila bem como dos minerais argilosos que a constituem porque as diferenças químicas e estruturais destes materiais são as responsáveis por determinadas propriedades (devido à natureza das ligações eletrostáticas e pela carga global normalmente negativa das partículas) deste material tal como: plasticidade, capacidade de troca catiónica, capacidade de adsorção e absorção (Velde, 1992; Gomes, 2002).

A unidade base de todos os silicatos é o grupo aniónico SiO_4^- com coordenação tetraédrica. O ião silício (Si^{4+}), de pequenas dimensões, está localizado no centro do tetraedro e liga-se fortemente a 4 iões de oxigénio (O^{2-}) que ocupam os vértices (Figura 4).

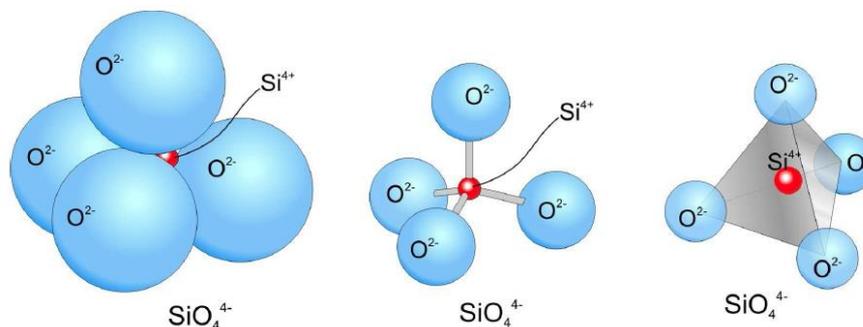


Figura 4 - Unidade base de todos os silicatos (adaptado de Carvalho, 2005).

A diferença de eletronegatividade entre o silício e o oxigênio faz com que a ligação Si-O nos tetraedros SiO_4^{4-} seja 50% iônica e 50% covalente, dependa da atração eletrostática entre íons de cargas contrárias, mas também envolve a partilha de elétrons entre os átomos que participam na ligação (Dana & Hurlbult, 1976).

No entanto, o grupo aniônico SiO_4^{4-} não pode, só por si, gerar nenhum mineral da classe dos silicatos porque não é eletricamente neutro. Existem três modos distintos dos tetraedros SiO_4^{4-} se ligarem a outros íons para neutralizar a sua carga:

- Ligação a íons metálicos positivos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+});
- Partilha de átomos de oxigênio entre tetraedros adjacentes;
- Combinação dos mecanismos anteriores.

No primeiro caso, cada tetraedro SiO_4^{4-} comporta-se como uma unidade independente e neutraliza a sua carga elétrica através da ligação com íons positivos. Os minerais produzidos por este processo apresentam estruturas relativamente simples.

Como se pode observar na figura 5, o segundo mecanismo envolve a partilha de átomos de oxigênio entre tetraedros adjacentes. Os grupos aniônicos SiO_4^{4-} unem-se entre si e originam estruturas progressivamente mais complexas (anéis, folhas e cadeias) (Dana & Hurlbult, 1976). Este processo, conhecido como polimerização, permite formar os seguintes grupos de silicatos:

- Tetraedros duplos – sorossilicatos;
- Anéis – ciclossilicatos;
- Cadeias simples e duplas – inossilicatos;
- Folhas – filossilicatos;
- Estruturas tridimensionais – tetossilicatos.

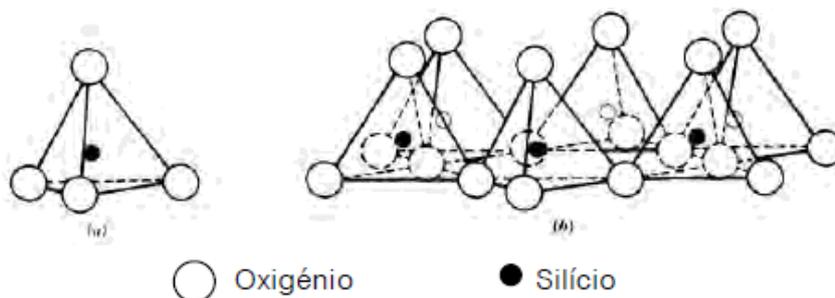


Figura 5 - Estrutura do grupo aniônico SiO_4^{4-} (adaptado de Carvalho, 2005)

Os minerais argilosos são aluminossilicatos hidratados formados por tetraedros de sílica e octaedros de alumínio, magnésio ou ferro e organizam-se em folhas, por essa razão, são designados de filossilicatos.

Segundo Gomes (2002) estas camadas de tetraedros juntam-se a camadas de octaedros que são repetidas segundo duas direções com um íon coordenador de Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} ao centro, formando um plano central, entre dois planos de oxigênio (O^{2-}) ou hidróxido (OH^-), ou seja, rodeado por seis íons como é possível constatar na figura 6. Um mineral argiloso diz-se que tem

estrutura dioctaédrica quando 2/3 das unidades octaédricas estão centradas por cátions trivalentes, como o Al^{3+} , e trioctaédrica, quando essas unidades estão todas centradas por cátions bivalentes, como o Mg^{2+} (Harben & Kuzvart, 1996; Carvalho, 2005).

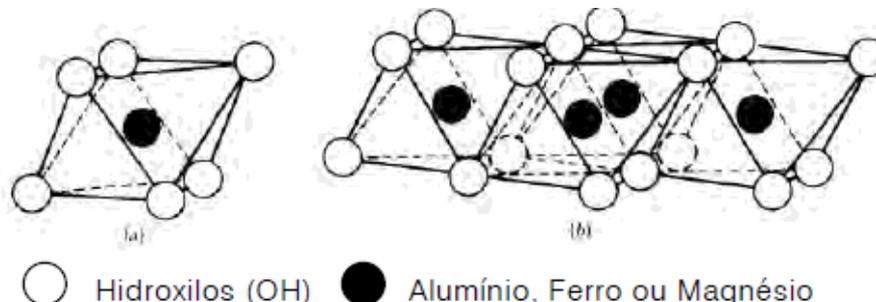


Figura 6 - Camadas de tetraedros junto com camadas de octaedros (adaptado de Carvalho, 2005).

Os minerais argilosos podem ser classificados em sete grupos de acordo com a sua composição química e a sua estrutura cristalina: pirofilite-talco, esmectite, vermiculite, micas, clorite, caulinite-serpentina e paligorskquite-sepiolite. A forma como as folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O) se dispõem estabelecem diferentes tipos estruturais e, por consequência, resultam nos diferentes grupos de minerais argilosos referidos. Essas ligações consistem em: T:O (grupo da caulinite-serpentina), T:O: T (grupo da esmectite e micas/ilite) e T:O:T:O (grupo da clorite) (Gomes, 1988).

É muito comum ocorrer substituições isomórficas (substituição dos cátions das unidades tetraédricas e/ou octaédricas) dentro de cada um destes grupos de minerais argilosos, o que origina a diversidade de espécies dentro de cada um deles. Essas substituições ocorrem devido aos seguintes parâmetros: semelhança entre raios iônicos, cargas elétricas e números de coordenação. As principais substituições são:

- Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas;
- Al^{3+} por Fe^{2+} ou Mg^{2+} nas camadas octaédricas.

Embora a estrutura dos diferentes grupos de minerais argilosos seja diferente, existem características gerais que se mantêm em todos. Os minerais são eletronegativos e possuem uma estrutura electrostaticamente desequilibrada, que depende:

1. Do excesso de cargas negativas que se tornam cargas intrínsecas ou permanentes;
2. Das ligações quebradas no rebordo dos cristais;
3. Da dissociação dos hidrogénios e dos hidróxidos existentes no rebordo dos cristais;
4. Das substituições isomórficas: cada substituição faz aparecer na superfície da folha uma carga elétrica livre o que faz com que cada duas folhas fiquem fortemente unidas por cátions, como por exemplo: $\text{Si}^{4+} > \text{Al}^{3+}$; $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$.

2.2.4. Principais minerais argilosos

2.2.4.1. Grupo da Caulinite

O grupo da caulinite é constituído por cerca de dez espécies minerais diferentes, que diferem em pequenos detalhes estruturais, tanto na composição química, como mineralógica (Gomes, 1988). As camadas estruturais deste grupo são do tipo 1:1 (T:O), isto é, uma folha tetraédrica de sílica associada a uma folha octaédrica.

As caulinites são minerais de argila com poucas substituições isomórficas compensadas por catiões encontrados unicamente à superfície das partículas e isto resulta numa baixa capacidade de troca catiónica (10 meq/100g) (Deer et al., 2000).

A caulinite encontra-se preferencialmente em solos de regiões de climas quentes e húmidos de abundante precipitação e formam-se em ambientes de água ácida e de boa drenagem, com uma baixa relação sílica/alumínio (Mineiro, 1978). Os minerais deste grupo formam-se particularmente por alteração hidrotermal ou por meteorização de feldspatos e de outros silicatos ou, geralmente, por alteração de rochas ácidas (Harben & Kuzvart, 1996). A caulinite ocorre por vezes *in situ* mas, principalmente, é um material de alteração e transporte.

2.2.4.2. Grupo da Illite

Os minerais do grupo da illite são os mais frequentes nas argilas. As diferenças encontradas nas espécies mineralógicas deste grupo resumem-se pelo tipo e grau de substituição isomórfica e pelo arranjo estrutural das camadas (Gomes, 1988).

As camadas estruturais da illite são 2:1 (T:O:T), ou seja, consistem em estratos com um plano de catiões em coordenação octaédrica entre duas lâminas de tetraedros unidos. As sucessivas camadas estruturais ligam-se entre si por catiões monovalentes, normalmente K^+ e/ou Na^+ (Neves, 1993).

As illites possuem baixa capacidade de troca catiónica devido à presença de um número considerável de iões de potássio que impedem a entrada na estrutura, não só de água e líquidos orgânicos, mas também de outros catiões. A capacidade de troca catiónica varia entre 10 e 40 meq/100g e é, portanto, maior que das caulinites, mas menor que a da montmorilonite (Deer et al., 2000). No entanto, as illites no solo são frequentemente formas degradadas deficientes em potássio, o que lhes confere uma elevada capacidade para retirar e fixar esse elemento. As illites são os minerais das argilas dominantes nos xistos argilosos e argilitos e ocorrem, também, noutras rochas sedimentares, tais como calcários. As illites dos sedimentos podem ter-se depositado como tal, depois da sua formação por meteorização de silicatos, principalmente feldspatos, mas em algumas ocorrências derivaram de alteração de outros minerais argilosos durante a diagénese. Algumas illites derivam das micas por alterações químicas ou por divisão mecânica, no entanto, a maioria, resulta da alteração dos feldspatos, com especial relevo para os potássicos (Gillott, 1987; Carvalho, 2005).

2.2.4.3. Grupo da Montmorilonite

O grupo da montmorilonite é subdividido em dois grupos: um dioctaédrico ao qual pertence a montmorilonite e um trioctaédrico constituído pela esmectite (Deer et al., 2000).

A estrutura das esmectites, como é também denominado este grupo, é do tipo 2:1 (T:O:T), ou seja, compreende duas folhas tetraédricas de sílica que intercalam uma folha octaédrica em que o catião coordenado é normalmente o Al^{3+} ou o Mg^{2+} , o que permite diferenciar esmectites dioctaédricas ou trioctaédricas (Carvalho, 2005; Guimarães et al., 2016).

Os minerais deste grupo exibem uma propensão para fenómenos de expansibilidade intracristalina (Bain, 2007) que tanto pode ser consequência da entrada de moléculas de água no interior das camadas estruturais, como da substituição dessa água intercalar por moléculas orgânicas. Quando este fenómeno acontece dá-se a expansão da estrutura da montmorilonite, o que faz com que o espaçamento entre camadas estruturais adjacentes seja variável. Nestes minerais ocorrem substituições isomórficas que conduzem a um excesso de cargas negativas que tende a ser equilibrado pela adsorção de catiões. Segundo Gomes (1988), os catiões de troca mais vulgares são o Na^+ , Ca^+ e Mg^{2+} . Assim, as montmorilonites têm uma elevada capacidade de troca catiónica – geralmente da ordem de 80-150 meq/100g – devido ao alto grau de substituição isomórfica.

As esmectites ocorrem como produtos de ação hidrotermal, em torno de filões ou jazigos metalíferos, mas também se encontram abundantemente em solos e em xistos argilosos (muitas vezes misturados com ilites) que resultam da meteorização de rochas básicas. Em ambiente alcalino, a disponibilidade de cálcio e escassez de potássio, são outros fatores que favorecem a formação de esmectites (Deer et al., 2000).

2.2.5. Propriedades das argilas

De acordo com Gomes (2002) a importância e diversidade do uso das argilas são consequência de características específicas destes materiais, de entre as quais destaca:

- a) Granulometria muito fina no estado natural e forma anisométrica dos minerais argilosos (lamelar, tubular e fibrosa) com relação diâmetro/espessura (placas) e comprimento/diâmetro (fibras e tubos) muito elevadas;
- b) Diversidade química e estrutural dos minerais argilosos;
- c) Grande e variada superfície (5 a 200m²/g); são rochas que no estado natural são divididas e não necessitam, em regra, de moagem para serem utilizadas;
- d) Capacidade de troca iónica devido, essencialmente, a substituições isomórficas (por exemplo: Al^{3+} que substitui Si^{4+} e Mg^{2+} que substitui Al^{3+}); os défices consequentes da carga eléctrica cristalina são balanceados pela fixação reversível dos chamados catiões de troca (por exemplo: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H_3O^+ e Ca^{2+});

- e) Dispersão fácil em água ou outros solventes, o que proporciona suspensões estáveis ou instáveis quimicamente e com um gama ampla de propriedades reológicas (por exemplo: viscosidade e plasticidade);
- f) Inércia química e forte poder adsorvente;
- g) Dimensão apreciável e boa homogeneidade da maior parte dos depósitos ou jazigos;
- h) Beneficiação, isto é, separação fácil de impurezas, normalmente, através de via húmida;
- i) Extração fácil, quase sempre a céu aberto, dada a ocorrência superficial da maioria dos depósitos;
- j) Reologia muito própria que também pode ser controlada e modificada.

2.3. Argila em peloterapia

A aplicação de recursos geológicos, nomeadamente materiais argilosos, para fins terapêuticos, é uma prática tão antiga como a própria humanidade e tem sido alvo de interesse, particularmente, nos últimos anos. A chamada Geoterapia apresenta metodologias distintas, dentro das quais a peloterapia, e envolve tanto minerais como outros recursos geológicos (Gomes et al., 2009). Sempre que a Geoterapia se relaciona com minerais ou outros recursos mineralógicos, pode também ser designada como Geomedicina ou Geologia Médica.

Segundo Finkelman et al. (2001), o termo Geomedicina foi referido pela primeira vez em 1931 por Ziess, que definiu como um ramo da medicina no qual métodos geográficos e cartográficos são utilizados para a apresentação de resultados da pesquisa médica. Recentemente, Selenius et al. (2010) definiu Geologia Médica como a ciência que estuda a influência dos fatores geológicos relacionados à distribuição geográfica das doenças humanas e dos animais, com o objetivo de identificar e caracterizar as fontes naturais e antrópicas dessas doenças no ambiente. Contudo, Gomes & Silva (2007) simplificaram a definição como o estudo do impacto dos materiais e processos geológicos na saúde pública.

Atualmente, os materiais argilosos são utilizados tanto em tratamentos de saúde como na área da cosmética (corporal, facial e capilar) devido às suas propriedades de adsorção e absorção, diretamente relacionadas com a capacidade de troca catiónica e superfície específica (Williams & Haydel, 2010).

Uma elevada capacidade de adsorção possibilita a adsorção de toxinas, impurezas, bactérias e vírus (Carretero & Pozo, 2010; Williams & Haydel, 2010). Adicionalmente, uma elevada capacidade de troca catiónica permite constituir uma forma de compensar o organismo com o fornecimento de alguns elementos químicos vitais e que estão presentes nos minerais como: fósforo (P), sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), ferro (Fe), cálcio (Ca), zinco (Zn), cobre (Cu), iodo (I), entre outros (Selenius et al., 2010).

A Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2002, considerou que os minerais são essenciais para a saúde humana - *“Um elemento é considerado essencial a um organismo quando a redução da sua exposição abaixo de um certo limite resulta consistentemente na redução de uma função fisiologicamente importante, ou quando o elemento, sendo parte integral da estrutura do organismo, desempenha uma função vital nesse mesmo organismo”*.

A tabela 2 apresenta, resumidamente, algumas funções de elementos essenciais para a saúde humana (Gomes & Silva, 2006):

Tabela 2 - Benefícios para a saúde de alguns elementos químicos (Gomes & Silva, 2006).

Ca	Desenvolvimento e manutenção de osso e dentes saudáveis; reduz os riscos de osteoporose;
Cr	Contribui para o metabolismo da glucose e regular o açúcar no sangue;
Cu	Formação de glóbulos vermelhos e do tecido conjuntivo; catalisador na armazenagem e libertação de ferro para formar hemoglobina; favorece as funções de outros nutrientes;
Fe	Essencial para a formação de glóbulos vermelhos e importante função cerebral;
K	Regula ritmo cardíaco e ajuda na contração de músculos;
Mg	Ativa mais de 100 enzimas e ajuda nas funções de nervos e músculos;
Si	Essencial para o crescimento normal dos ossos e integridade da pele.
Zn	Essencial em mais de 200 enzimas envolvidas na digestão; metabolismo; reprodução e cura de feridas;

No entanto, a composição química de um material argiloso pode conter impurezas nocivas para a saúde, como por exemplo, os metais pesados: chumbo (Pb), arsénio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e antimónio (Sb). Geralmente, estes elementos surgem nas composições químicas dos materiais argilosos por existirem na natureza, mas também podem resultar de causas antropogénicas como é o caso da circulação automóvel, produção agrícola ou exploração mineira (Gomes & Silva, 2006).

O excesso destes elementos pode provocar silicose, asbestose, selenose, fluorose, entre outras. Com base nos documentos: (1) *Health, Canadá* (2012) e (2) *European Medicines Agency – EMEA* (2008) determinou-se os limites máximos de metais pesados em produtos cosméticos e para uso medicinal (Tabela 3):

Tabela 3 - Limite máximo dos metais pesados em produtos cosméticos segundo a (1) Health (2012) e (2) EMEA (2008)

Elemento	Limite máximo (mg kg ⁻¹)
Ag	17 ⁽¹⁾
As	3 ⁽¹⁾
Ba	1300 ⁽¹⁾
Cd	3 ⁽¹⁾
Co	5 ⁽¹⁾
Cr	25 ⁽²⁾
Cu	250 ⁽²⁾
Mo	25 ⁽²⁾
Ni	25 ⁽²⁾
Pb	10 ⁽¹⁾
Sb	5 ⁽¹⁾
Se	17 ⁽¹⁾
Tl	0.8 ⁽¹⁾
V	25 ⁽²⁾

Os materiais argilosos podem ser administrados tanto por via externa como por ingestão oral. Para serem efetivos em aplicações externas, devem possuir determinadas condições, é exemplo: granularidade fina, elevada superfície específica, elevada capacidade de troca catiónica, fácil manuseamento e sensação agradável quando aplicada.

2.3.1. Via Externa

O uso externo de materiais argilosos é, normalmente, aplicado sob a forma de cataplasmas de argilas quentes (Figura 7), designados de pelóides, ou banhos de lamas/argilas em tratamentos dermatológicos (psoríase e acne) e também em inflamações, designadamente nas artrites, tendinites e reumatismo (Carretero et al., 2006; Sousa et al., 2013). Dos variados tratamentos com base em argila, o mais reconhecido atualmente é a peloterapia (Reis, 2005).



Figura 7 - Aplicação da argila via externa (retirado de Biologique Recherche, 2015).

A peloterapia consiste no tratamento à base de pelóides. O termo pelóide designa-se como um produto natural, existente numa mistura de água mineral, utilizado com uma finalidade terapêutica em envoltivos ou banhos (Maraver, 2016). Segundo Gomes et al. (2013) *“Pelóide é uma lama maturada com propriedades curativas e/ou propriedades cosméticas, composto por uma complexa mistura de grão fino natural com origem geológica e/ou biológica, água mineral ou marinha, e normalmente contém composto orgânicos de atividade biológica metabólica”*.

Nos últimos anos foram efetuados vários estudos para comprovar qual o melhor método para aplicar os pelóides. Regularmente, os tratamentos em peloterapia são realizados em períodos entre os 20 e 30 minutos depois do material ser aquecido a cerca de 40°C. Este pode ser aplicado diretamente em contacto com a pele numa camada de um ou dois centímetros. Devido ao efeito do calor, o local sofre vasodilatação e hipertermia o que, por sua vez, melhora a irrigação do sangue e circulação. Para além disso, regista-se um aumento da temperatura corporal e a subida da hipertensão arterial (Carretero, 2002).

O pelóide também pode ser aplicado na cosmética, como é o caso de máscaras de limpeza, exfoliantes faciais e corporais a até protetores contra as radiações solares. Diversos estudos concluíram que a aplicação de pelóides no tratamento de certas patologias originaram bons resultados, particularmente em doenças ortopédicas, reumáticas, psiquiátricas e dermatológicas (Tolomio et al., 1999; Poensin et al., 2003; Lange et al., 2006; Britschka et al., 2007; Evcik et al., 2007).

2.3.2. Via Interna

Principalmente em países subdesenvolvidos, crianças e mulheres grávidas ingerem terra para oferecer ao organismo os minerais que o corpo necessita. A outra aplicação da argila, embora menos habitual, é, basicamente, juntar a argila com água natural para consumo. O modo de preparação é, simplesmente, mexer muito bem até ativar a sua energia e deixa-se repousar até a argila decantar no fundo do copo. Porém, é importante salientar que nunca se deve reaproveitar essa argila (Figura 8).



Figura 8 - Argila misturada com água para consumo.

As argilas são uma alternativa aos tratamentos sintéticos, principalmente, por não terem contraindicações e serem biodegradáveis, ou seja, são ótimas para os seres vivos e para o meio ambiente.

CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1. Enquadramento geográfico

A área de estudo na qual se engloba a amostragem desenvolve-se numa extensão de cerca de 350 km² com uma direção aproximadamente E-W e situa-se em Portugal continental, no distrito de Beja (Figura 9) mais propriamente entre Beringel, zona oeste, e a freguesia de Pias (Serpa), zona este.

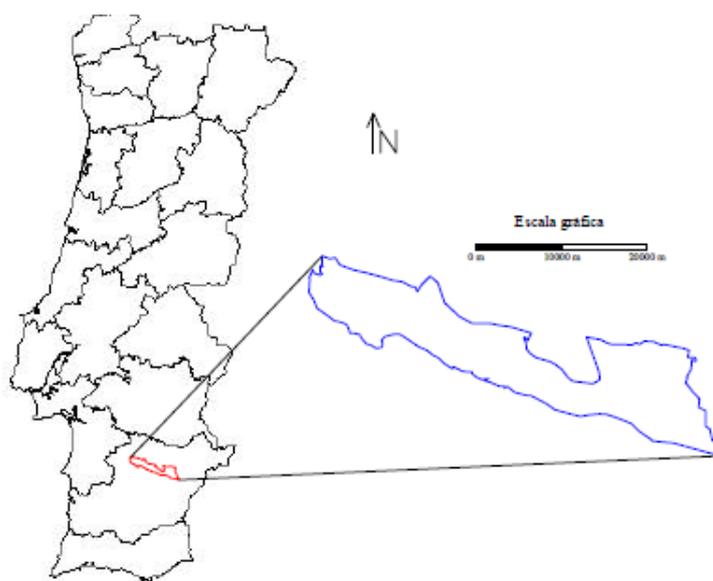


Figura 9 - Enquadramento geográfico do local em estudo (adaptado de Duque & Almeida, 1998).

A área corresponde a cerca de 9 cartas dos Serviços Cartográficos do Exército (509, 510, 520, 521, 522, 523, 531, 532, 533) à escala 1:25 000. Este conjunto corresponde, a quatro cartas geográficas na escala de 1:50 000 (43A - Cuba, 43B - Moura, 43C - Beja, 43D - Serpa).

A figura 10 enquadra geograficamente a área, a oeste da cidade de Beja, onde se encontram as amostras recolhidas e denominadas “Beja” situadas entre as seguintes coordenadas: WGS84, A: 38°3'14.36"N 7°59'4.98"W; B: 38°2'24.67"N 7°59'37.62"W; C: 38°1'14.40"N 7°51'11.68"W; D: 37°59'51.58"N 7°50'2.65"W.

Esta área desenvolve-se numa extensão de cerca de 10 km, entre a freguesia de Beringel (a oeste) e a cidade de Beja o que resulta numa superfície total de cerca de 60 km². Esta área é atravessada, longitudinalmente, pela estrada nacional 121 (N121), a oeste do centro de Beja, e acompanha, transversalmente, o desenvolvimento das rochas gabroicas. Nela têm decorrido recentemente importantes obras de engenharia, de que são exemplo os canais de adução do empreendimento para fins múltiplos de Alqueva e o prolongamento, para oeste, do IP8 que, por um lado obrigaram ao reconhecimento geotécnico dos maciços atravessados, por outro infligiram escavações nesses mesmo maciços, permitindo, ainda que temporariamente, o acesso a afloramentos que de outra forma seriam inacessíveis numa zona aplanada (Soares et al., 2014).



Figura 10 - Área de estudo onde foram recolhidas as amostras de Beja.

A figura 11 enquadra geograficamente a área, a este da cidade de Beja, onde se encontram as amostras recolhidas e denominadas de “Pias” situadas entre as seguintes coordenadas: WGS84, C: 38°1'14.40"N 7°51'11.68"W; D: 37°59'51.58"N 7°50'2.65"W; E: 38°0'3.76"N 7°28'3.40"W; F: 37°57'4.76" 7°24'34.18"W. Esta área tem uma superfície total de cerca de 190 km².



Figura 11 - Área de estudo onde foram recolhidas as amostras de Pias.

A este da cidade de Beja, a área é atravessada verticalmente desde as freguesias de Pias até Vila Nova de São Bento, no concelho de Serpa, pela nacional 392 (N392). Esta área corresponde a uma extensa peneplanície no Alentejo, exibindo um relevo suave, com cotas que variam entre os 150 e os 210 metros. A região apresenta uma densa rede de linhas de água, onde se destacam os Barrancos de Pias, da Amoreira, de Bota Cerva, do Panasco, de Santa Luzia, do Pinheiro e de Corte do Alho. Do ponto de vista paisagístico, denota-se na área em análise a presença de culturas agrícolas predominantes na região, nomeadamente a presença de olivais de cultura intensiva.

Nestas regiões, referidas anteriormente, é possível encontrar uma vasta variabilidade a nível litológico, quer de rochas gabroicas, como de terrenos de cobertura, que abrangem os solos

residuais resultantes da meteorização dessas mesmas rochas, os solos de caliços e os remanescentes de fatores antrópicos, conhecidos como aterros (Soares et al., 2014).

Perante uma visão geomorfológica, Feio (1952) considera toda a região como porção integrante da Peneplanície do Baixo Alentejo. Esta é a unidade fundamental do relevo do terço meridional do país e dela resulta, por deslocação tectónica e por erosão, a maior parte dos elementos morfológicos da região. Trata-se de uma aplanação extensa, por vezes perfeita, a ponto de melhor comportar o nome de planície, outras vezes com suaves ondulações, correspondentes a rugosidades residuais ou resultantes de rejuvenescimento lento.

3.2. Enquadramento geológico

A amostragem foi efetuada no Complexo Ígneo de Beja (CIB) que está incorporado na Zona de Ossa Morena (ZOM), uma divisão morfoestrutural do Maciço Ibérico. O CIB é uma estrutura alongada com direção NW-SE com cerca de 100 km de comprimento (Figura 12). Esta estrutura sublinha o contacto entre a ZOM e o Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches (COBA) e é limitado, a norte, pela falha de Beja e, a sul, pelo carreamento de Ferreira-Ficalho (Andrade, 1984).



Figura 12 - Complexo Ígneo de Beja (CIB) (adaptado de Fonseca, 1995).

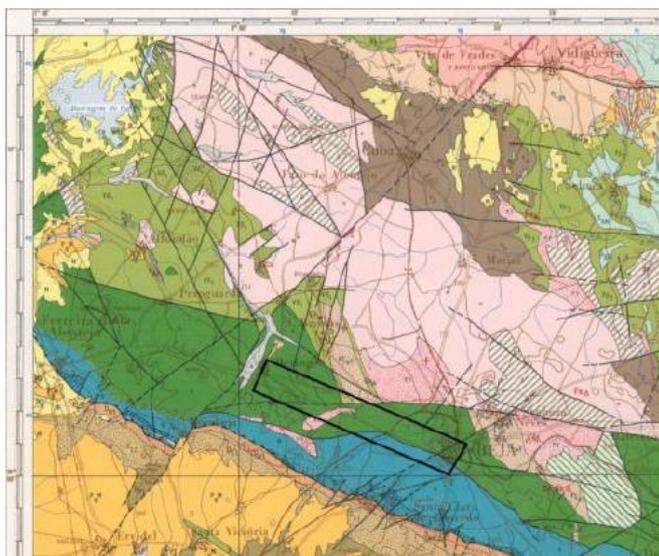


Figura 13 - Carta Geológica de Portugal, Folha 8, escala 1:200 000 (adaptado de Oliveira, 1988).

O Complexo Ígneo de Beja (CIB) instala-se entre o Devónico médio e o Carbónico (Conde & Andrade, 1974; Santos et al., 1987; Dallmeyer et al., 1993). No maciço de Beja os corpos ígneos têm uma composição essencialmente básica e o facto destas litologias, na sua maioria, serem quimicamente calco-alcálicas está relacionado com a colisão varisca. O CIB é uma unidade constituída por quatro subunidades diferentes formadas por rochas intrusivas de idade varisca, aos quais se associam episódios de atividade vulcânica: (a) Complexo básico plutono-vulcânico de Odivelas; (b) Complexo de Cuba-Alvito; (c) Complexo dos pórfiros de Baleizão e (d) Complexo vulcano-sedimentar da Toca da Moura (Andrade, 1984; Jesus et al, 2003):

- a) O maciço básico de Odivelas é formado essencialmente por gabros e basaltos com afinidades toleíticas que parecem documentar uma fase precoce de magmatismo orogénico varisco relacionado com o desenvolvimento de um arco magmático (Andrade et al., 1991; Fonseca, 1995). A identificação de fosseis em calcários no interior de lavas permitiu datar esta unidade como sendo do Devónico medio e/ou superior (Conde & Andrade, 1974);
- b) O Complexo de Cuba-Alvito constituído por intrusões dioríticas com caracter calco-alcálico (Santos, 1990; Andrade et al., 1992; Fonseca, 1995);
- c) Entre Baleizão e Alcáçovas encontra-se o Complexo dos pórfiros de Baleizão composta por pórfiros ácidos dacítico-riolíticos, granófiros e piroclastos de tendência calco-alcálica e apresenta idade do Tournaciano superior (Fonseca, 1995);
- d) A subunidade Alfundão-Toca da Moura corresponde a uma sequência Vulcano-sedimentar de rochas metapelíticas intercaladas com vulcanitos básicos com quimismo calco-alcálico e apresenta idade do Tournaciano superior (Santos, 1990; Fonseca, 1995).

O gabro estudado na faixa entre Beringel e Beja é uma rocha compacta, melanocrata, de textura fanerítica frequentemente equigranular, normalmente de grão médio, mas sendo possível encontrar variedades de grão fino ou grão grosseiro. A análise microscópica revelou uma rocha holocristalina, de granularidade média, com a maioria dos cristais subédricos, ou seja, hipidiomórficos.

Nas amostras não meteorizadas observadas ao microscópio, foram identificados como minerais essenciais plagióclases (56-63%), piroxenas (11-14%) e olivinas (6-8%), e como minerais secundários (8-10%) anfíbolas, hiperstena e biotite. Em algumas amostras reconheceu-se a textura em corona, com piroxenas envolvidas por coroas de anfíbola. Os dados de DRX corroboram as observações microscópicas. Identificam-se plagióclases da série calcossódica (andesite), piroxenas (augite) e anfíbolas, minerais essenciais do gabro. Existe, no entanto, a probabilidade de existirem outro tipo de plagióclases (labradorite ou bytownite), para além de andesina, nestas rochas (Soares et al., 2014).



Figura 14 - Monumento em Beja constituído por gabros.

3.3. Solos residuais

Uma definição geral quando se refere a solos residuais é a seguinte: “*material resultante da alteração da rocha-mãe e que nunca foi transportado do seu local de origem*” (Blight, 1997). O facto de os solos residuais resultarem da meteorização *in situ* das rochas, contribui para que as características como mineralogia, textura/estrutura e comportamento geotécnico destes solos dependam maioritariamente das características herdadas da rocha-mãe.

Em Brasília, durante a primeira conferência internacional sobre solos residuais tropicais, realizada em 1985, foi sugerida uma divisão em duas partes distintas: solos lateríticos e solos saprólíticos (Vargas, 1974; Bueno, Lima & Minette, 1992, Wesley, 2010):

- Os solos lateríticos possuem argilas, predominantemente, do grupo da caulinite e contêm óxidos de ferro hidratados o que confere uma cor avermelhada; normalmente não envolvem minerais primários e a estrutura da rocha-mãe foi totalmente destruída (Figura 15);
- Os solos saprólíticos mantêm as características herdadas da rocha-mãe e depositam-se imediatamente em camadas acima da rocha original. Frequentemente contêm pequenas quantidades de fração argilosa e incluem minerais primários (Figura 15).



Figura 15 - Divisão dos solos residuais em laterítico e saprolítico (Marangon, 2004).

Como foi referido anteriormente, a geologia desta zona corresponde a gabros, a profundidades que variam entre 1 e 6 metros e que na zona de transição para o saprólito se apresenta com fraturas próximas e aberturas, sendo nessa zona a rocha pouco metamorfizada. O gabro pode surgir, localmente, pouco meteorizado, num modelado típico em forma de “bolas” ou de blocos resistentes isolados da rocha mãe por três sistemas de diáclases de atitude ortogonal entre si (Soares et al., 2014).

Os solos residuais formados a partir do gabro, encontram-se quase sempre em contacto direto com a rocha mãe, reconhecendo a sua génese maioritariamente à ação direta do desgaste mecânico do gabro. Estes solos caracterizam-se por não terem matéria orgânica, apresentam uma textura grosseira pouco meteorizada, cor entre cinzento e acastanhado (pardo) e revelam fraca plasticidade. Este último facto relaciona-se com a composição mais siltosa do que argilosa da fração fina.

A meteorização química na génese destes solos parece, com base em observações *in situ*, menos relevante e é representada por minerais de argila que derivam de outros menos estáveis, como alguns minerais máficos, de filões ácidos, essencialmente de feldspatos potássicos, e de alguns carbonatos. Estes solos designam-se, segundo a classificação de solos de Portugal, de litossolos (Carvalho-Cardoso, 1965). Quando a meteorização química predomina, ocorre a formação de solos escuros e argilosos conhecidos em termos agrícolas por “barros de Beja”. Estes são designados, segundo a mesma classificação de solos (Carvalho-Cardoso, 1965), de aluviosolos. São solos que, claramente, devem a sua génese à presença de rochas básicas e à ação da meteorização química. Os locais onde se identificou maior espessura para estes solos coincidiram, invariavelmente, com locais de drenagem deficiente, elemento facilitador da meteorização. São solos negros, expansivos e de baixa permeabilidade. Carvalho Cardoso (1965) designa-os de Barros Pretos e descreve-os como solos evoluídos, de cor escura, argilosos e com apreciável percentagem de coloides minerais do grupo dos montmorilonóides. O mesmo autor refere os

fenômenos de retração e expansão, de fendilhamento e de deslizamento, característicos destes solos e salienta que a sua textura argilosa e a baixa permeabilidade tornam estes Barros Pretos muito suscetíveis à erosão. São solos, contudo, muito pobres em matéria orgânica.

Peralta (2001) define no perfil tipo a seguinte sequência, de cima para baixo:

- a) Terra vegetal;
- b) Argilas residuais de meteorização dos gabro-dioritos, às vezes com algumas zonas de impregnação margosas ou mesmo calcárias, sobretudo na parte superior-pouco permeáveis;
- c) Gabro-dioritos muito alterados e decompostos, geralmente, com fraturas preenchidas por produtos argilosos – pouco permeáveis;
- d) Gabro-dioritos pouco alterados, mas fraturados, às vezes com diáclases apresentando produtos cloríticos ou serpentinosos – permeabilidade variável;
- e) Gabro-diorito – geralmente impermeáveis.

Os caliços, caliches ou calcretos constituem amontoaões de calcário branco pulverulento ou concrecionado (Figura 16), frequentemente relacionado a zonas de fraqueza do gabro e que podem muitas vezes ocupar áreas abrangentes com profundidades que podem atingir os três metros. Segundo Hunt (2007), os caliços são depósitos secundários resultado da alteração de depósitos primários devido a fatores climáticos, ou seja, sob condições morfoclimáticas favoráveis.



Figura 16 - Afloramentos de caliços em Pias.

Estes afloramentos (Figura 16) são descritos como ambientes com particularidades subáridas, com precipitação abaixo de 500 mm/ano (Carvalho, 2003). O autor ainda destaca que estas crostas estão ligadas à atividade pedológica que advém da acumulação de carbonato de cálcio ao longo de extensões de maior ou menor importância. As espessuras destas camadas podem ter alguns metros que apontam que a sua formação deriva a partir da rocha mãe por ascensão, ou lateralmente, por contaminação de água que percolem outras rochas ricas em cálcio. Nash & Smith (1998) e AAn-Zarza & Tanner (2010) identificam duas origens distintas para os caliços:

- Os depósitos maciços, diretamente em contacto com a rocha mãe, estarão relacionados com processos ligados à percolação de águas subterrâneas;
- Os depósitos situados no topo de sequências cascalhentas, estarão associados a processos de pedogénese.

No caso dos afloramentos observados e da amostragem recolhida, estes solos residuais não constituem uma alteração dos gabros de Beja, mas sim acumulações resultantes de pedogénese (Soares et al., 2014).

Relativamente aos materiais argilosos, é possível distingui-los também segundo o seu modo de ocorrência: residuais ou sedimentares, isto porque, a formação geológica destas matérias influencia diretamente a sua aplicação industrial. Os depósitos de argila residual surgem em relevos normalmente acentuados, por outro lado os depósitos de argila sedimentar surgem em zonas de baixa altitude como vales e planícies. Pelo facto de os materiais argilosos residuais terem geralmente uma composição mineralógica mais pura, em relação aos sedimentares, são materiais a que correspondem aplicações mais nobres, como nos casos do caulino e da bentonite (Gomes, 2002).

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem

Os locais de amostragem correspondem a solos residuais de cor castanho-escuro representativa dos Barros de Beja. A amostra Beja 21 foi recolhida no Canal de Adução a uma profundidade de 0,7 metros (coordenadas: 38°2'57,60"N 7°57'38,22"W). Por sua vez, a amostra Beja 40 foi recolhida no cemitério de Beja a uma profundidade entre 0,3-0,5 metros (coordenadas: 38°1'18,48"N 7°52'19,68"W). Por último, a amostra Beja 3 foi recolhida na nacional 18 (N18) que liga Beja a Aljustrel (coordenadas: 37°58'1,3"N 8°3'51,4"W) (Figura 17).



Figura 17 - Locais de amostragem em Beja.

A cor acastanhada dos Barros de Beja deve-se à composição mineralógica das amostras. Segundo a *International Journal of Cosmetic Science* e o *Journal of Pharmaceutical Sciences*, a argila acastanhada é composta, na sua maioria, por óxidos de ferro, cobre e silício. Esta composição auxilia na prevenção do envelhecimento da pele, pois tem um efeito de *lifting*, ou seja, contribui para intensificar a renovação celular das camadas superficiais da pele, aumenta a elasticidade da pele e a microcirculação. Para além disso, promove uma abrasão (*peeling* suave).

Para além da amostragem feita em Beja, recolheram-se amostras ao longo da nacional 392 (N392) de caliços resultados de processos de pedogénese (Figura 18).



Figura 18 - Afloramento de caliços em Pias.

A amostra Pias 1 foi recolhida à saída da vila de Pias (coordenadas: 37°59'33''N 7°28'2''W) (Figura 18), a amostra Pias 2 e Pias 3 na continuação da estrada nacional (coordenadas: 37°59'21,1''N 7°27'58.8''W; 37°59'6''N 7°27'54,5''W, respetivamente).



Figura 19 - Monta da Figueira onde foi recolhida a PMF.

A amostra Pias 4 foi recolhida e designada de Pias – Monte da Figueira (PMF) (coordenadas: 37°57'2,5''N 7°27'6,4''W) por ter sido retirada dentro da quinta do Monte da Figueira, localizada ao longo da nacional 392 (Figura 19). A amostra, à vista desarmada, apresenta granularidade média. Por último, a amostra Pias 5 foi recolhida já perto de Vila Nova de São Bento (coordenadas: 37°56'39''N 7°27'1''W).

4.2. Caracterização laboratorial

Com o objetivo de fazer uma caracterização granulométrica, mineralógica, físico-química e tecnológica das amostras - Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5, foram realizados ensaios em laboratório. Os ensaios granulométricos consistem em elaborar uma curva granulométrica para cada amostra, a superfície específica interna e externa, o rendimento da amostra para a fração < 63 µm em relação à amostra total e da fração < 2 µm em relação à fração

< 63 µm e amostra total. Os ensaios mineralógicos consistem em realizar difração de raios X para determinar a composição mineralógica das amostras. Nos ensaios físico-químicos realiza-se a fluorescência de raios X, pH, condutividade, matéria orgânica, capacidade troca catiónica e iões de troca. Por último, nos ensaios tecnológicos, estuda-se o tempo de arrefecimento, abrasividade, limites de consistência, expansibilidade, viscosidade, calor específico e absorção de óleo.

4.2.1. Caracterização granulométrica

A análise granulométrica de partículas sólidas serve para determinar o tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem numa determinada fração, ou seja, é a distribuição em percentagem em relação ao peso total das partículas do solo de acordo com as suas dimensões. A tabela 4 representa a Escala de Wentworth, criada em 1922, que se trata de uma divisão granulométrica, desde os sedimentos mais grossos (ruditos) até aos mais finos (argilas):

Tabela 4 - Escala de Wentworth.

Dimensão	Tipo de partículas	Designação
>256 mm	Bloco	Ruditos
256 – 64 mm	Calhau	
64 – 8 mm	Seixo	
8 – 2 mm	Areão	
2 – 1 mm	Muito grosseira	Areia
1 – 0.5 mm	Grosseira	
0.5 – 0.25 mm	Média	
0.25 – 0.125 mm	Fina	
0.125 – 0.063 mm	Muito fina	
63 – 31 µm	Grosseiro	Silte
31 – 15.5 µm	Médio	
15.6 – 7.8 µm	Fino	
7.8 – 3.9 µm	Muito fino	
3.9 – 2.0 µm	Grosseira	Argila
2.0 – 1.0 µm	Média	
1.0 – 0.5 µm	Fina	
0.5 – 0.25 µm	Muito fina	
0.25 – 0.13 µm	Colóides	

A sua importância deve-se ao facto de indicar a percentagem da fração da amostra total, onde predominam os minerais com fração < 2 µm. Esta fração controla, em grande parte, as propriedades exibidas por esse material. A determinação da distribuição granulométrica das partículas também é relevante, uma vez que esta é indicadora dos tipos de minerais predominantes, podendo assim inferir nas propriedades dessa fração argilosa e da sua importância nas propriedades e no comportamento da argila. No laboratório, as amostras de solo foram dispostas em tabuleiros (Figura 20), respetivamente indicados e colocados numa estufa a 40 °C para eliminar a humidade.



Figura 20 - Amostras colocadas em tabuleiros para serem secas a 40 °C numa estufa.

Após uns determinados dias na estufa, as amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 foram desagregadas com ajuda de um almofariz e retirados os resíduos de raízes e folhas de plantas.

4.2.1.1. Granulometria da fração grosseira

Após a preparação da amostra, e com vista a elaborar uma curva granulométrica, fez-se passar uma porção de solo, de peso conhecido, por uma série normalizada de 10 peneiros de malha (quadrada) de dimensões decrescentes: 2 mm, 1 mm, 850 μm , 500 μm , 300 μm , 250 μm , 125 μm , 90 μm e 63 μm (Figura 21).



Figura 21 - Série normalizada de 10 peneiros.

O material retido num determinado peneiro representa a fração do solo com dimensão superior à da malha desse peneiro, mas inferior à do peneiro precedente. Esse material é pesado para averiguar que percentagem representa do peso total da amostra, ou seja, as frações retidas nos diversos peneiros são referentes ao peso total inicial. Após a conclusão do processo de peneiramento, colocou-se as diferentes frações retidas nos diferentes peneiros em vidros de relógio (Figura 21) para a respetiva secagem e posterior pesagem. Os valores obtidos permitiram obter as respetivas curvas granulométricas.

Os resultados da análise granulométrica (pesos de cada uma das frações retidas) são registados para posteriormente serem representados em curvas granulométricas cumulativas, em que as dimensões das partículas (em mm) são representadas nas abcissas, em escala logarítmica, enquanto as percentagens (em peso) de material com partículas inferiores a uma determinada

dimensão surgem nas ordenadas. Assim, um determinado valor da curva obtém-se da soma de todos os outros valores que lhe são inferiores.

4.2.1.2. Granulometria de fração fina

As frações < 2 mm de todas as amostras foram peneiradas numa fração < 63 µm com auxílio de malha de nylon com abertura de 63 µm sendo que a crivagem foi efetuada por via húmida (Figura 22).



Figura 22 - Peneiramento da fração fina.

Antes de efetuar a crivagem, a amostra foi homogeneizada com auxílio a água destilada de maneira a facilitar a desagregação. Posto isto, verteu-se a suspensão através de um peneiro ASTM (*American Standards for Testing Materials*) de fração < 63 µm (Figura 22). Após o término da crivagem, os copos com frações < 63 µm de todas as amostras foram colocados numa estufa a cerca de 40 °C para que, após a secagem, seja calculado o rendimento (Figura 23).



Figura 23 - Amostras colocadas numa estufa a 40 °C.

O cálculo do rendimento é efetuado a partir da seguinte equação:

$$Rend = \frac{P_f}{P_i} \times 100$$

onde: Rend – rendimento em percentagem (%); Pf – peso da fração granulométrica seca (g); Pi – peso da toma inicial seca (g).

4.2.1.3. Sedimentação

Com vista a observar o processo de sedimentação de todas as amostras, recorreu-se à Lei de Stokes (Figura 24) que relaciona a velocidade de sedimentação de uma partícula esférica de diâmetro (D) com o peso volúmico (γ_s) num líquido de viscosidade (η) e peso volúmico (γ_w) (Gomes, 1988) e é dada pela seguinte expressão:

$$V_s = \frac{g D \cdot \gamma_s \cdot \gamma_w}{18\eta}$$

Neste método é importante que as partículas se encontrem desfloculadas para não interferirem na veracidade dos dados, neste caso, na distribuição granulométrica. Para isso, utilizou-se um desfloculante – hexametáfosfato de sódio.

Os tempos de sedimentação para partículas < 2 μm para uma queda de 20 cm variam em função das temperaturas ambientais. No caso do laboratório de materiais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, a temperatura média é de 20°C que corresponde a um tempo de sedimentação de 15 horas e 35 minutos, aproximadamente. Pelo simples facto de durante a noite a temperatura descer, considerou-se as 16 horas de sedimentação (Figura 24).



Figura 24 - Separação por sedimentação - Lei de Stokes.

O procedimento para observar o processo de sedimentação segue os seguintes passos:

1. Pesar 20 g de amostra < 63 μm e adicionar a um copo de 500 ml com água destilada;
2. Misturar bem e verificar se a suspensão estabiliza naturalmente;
3. Caso se verifique a floculação, adicionar hexametáfosfato de sódio 1% e deixar repousar;
4. Levar a suspensão aos ultrassons durante 15 segundos;
5. Colocar a suspensão num tubo de 1000 ml e preencher a diferença com água;
6. Após as 16 horas, retirar o volume correspondente a 20 cm de queda para um copo devidamente referenciado e colocar numa estufa a 40 °C;
7. Repetir o procedimento até que o volume de suspensão correspondente a 20 cm de queda se apresente límpido, ou seja, sem partículas < 2 μm em suspensão.

4.2.1.4. Granulômetro de Raios X (Sedigraph)

O Sedigraph é uma técnica de sedimentação que utiliza um feixe de raios X de baixa energia e um detector para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes) numa célula que contém um líquido de sedimentação (Henriques, 2014). Este ensaio é realizado no aparelho “SediGraph III Plus” (Figura 25) em que os dispositivos de emissão e detecção de raios X permanecem estacionários à medida que a célula se move verticalmente entre eles.



Figura 25 - SediGraph III Plus do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

A célula inclui uma janela transparente através da qual os raios X criados numa fonte afetam o detector. A distribuição da massa das partículas em vários pontos da célula condiciona o número de impulsos da radiação utilizada que alcançam o detector. Esta contagem de impulsos de raios X é usada para inferir a distribuição granulométrica (Galhano, 1999).

4.2.2. Superfície Específica (BET)

A superfície específica (SE) é uma das propriedades mais relevantes dos materiais argilosos, sendo uma das principais variantes no uso destes mesmos materiais para fins terapêuticos. A SE é uma característica que influencia outros parâmetros, nomeadamente: plasticidade e viscosidade. Amostras com maior superfície específica possuem maior capacidade de adsorção de água, o que se irá refletir nos valores de plasticidade e viscosidade.

Por definição, a superfície específica é a soma da área da superfície externa juntamente com a área da superfície interna das partículas constituintes do material argiloso, por unidade de massa, expressa em m^2/g (Carvalho, 2005). Este parâmetro é influenciado por determinados fatores, tais como: (a) densidade; (b) distribuição dimensional do grão; (c) formas das partículas; (d) regularidade da superfície.

A SE revela o teor de fração argiloso ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas, assim como o grau de dispersão/agregação das partículas (Carretero & Pozo, 2007; Rebelo et al., 2011).

A superfície específica pode ser determinada através de métodos diretos ou indiretos. Nos métodos diretos, a dimensão das partículas, a distribuição dimensional e a forma das partículas determinada pela microscopia eletrónica são usadas juntamente com a respetiva densidade para a sua determinação. Em relação aos métodos indiretos, adota-se métodos que envolvem a medição de algumas características que são quantitativamente dependentes da superfície específica das partículas (Velho, 1993). O valor da SE de um material argiloso possibilita uma quantificação relativa dos minerais argilosos que entram na sua composição (Gomes, 1988). A superfície específica pode ser determinada através de dois métodos diferentes: BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) e o azul metileno (AM).

O método utilizado nas amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 foi o BET que, sendo o método mais comum, consiste em passar uma corrente continua de nitrogénio (N_2) e hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida à temperatura próxima do ponto de ebulição no N_2 . Uma camada monomolecular de N_2 é adsorvida sobre as partículas de argila, podendo ser quantificada, conhecida que é a superfície da molécula de N_2 . A temperatura da amostra é depois aumentada para a temperatura ambiente e o N_2 adsorvido é libertado, sendo o seu volume medido pela segunda vez. A superfície específica é calculada usando os dois volumes medidos (Velho, 1993; Gomes, 2002).

A tabela 5 apresenta os valores expectáveis para a superfície específica total de alguns dos principais minerais argilosos (Gomes, 2002):

Tabela 5 - Valores expectáveis de SE em minerais argilosos.

Minerais Argilosos	Superfície específica (m^2/g)
Caulinite de alta cristalinidade	< 15
Caulinite de baixa cristalinidade	< 50
Ilite	50 – 100
Montmorilonite	150 – 800
Clorite	40 – 80
Vermiculite	50 – 100
Paligorsquite	145 – 190

A ilite e a caulinite são dois dos minerais argilosos mais comuns e apresentam superfícies específicas de sensivelmente 50 – 100 m^2/g e 5 – 50 m^2/g , respetivamente. A esmectite, do grupo da montmorilonite, é o mineral argiloso que pode apresentar uma superfície específica mais elevada (150 – 800 m^2/g) (Mache et al., 2013).

4.2.3. Caracterização físico-química

As amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 foram preparadas com objetivo de obter as frações granulométricas mais relevantes para este estudo. Para o efeito, a fração utilizada foi a < 63 μm para todas as amostras.

4.2.3.1. Determinação do pH

A determinação do pH de uma amostra dá uma indicação da acidez ou da alcalinidade do solo, sendo que o valor de pH de um solo depende das características do material originário. O pH do solo pode influenciar a solubilidade dos nutrientes e as transformações químicas do mesmo.

Numerosos estudos têm demonstrado que o pH dos solos tem um grande efeito sobre a biodisponibilidade dos metais (Turner, 1994; McBride et al., 1997; Radojevic & Bashkin, 2006). A tabela 6 apresenta, de acordo com as referências base, a classificação do espectro do pH em solos:

Tabela 6 - Classificação do espectro de pH.

pH	
< 3,5	Hiperácido
3,5 a 5,0	Muito ácido
5,0 a 6,5	Ácido
6,5 a 7,5	Neutro
7,5 a 8,7	Alcalino
> 8,7	Muito alcalino

Quando se trata de valores próximos da neutralidade (pH entre 6.0 – 7.5) há uma maior solubilidade e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de macronutrientes primários como: azoto (N), fósforo (P) e potássio (K); e macronutrientes secundários como: cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S). Por outro lado, quando o valor do pH é inferior a 5.5, ou seja, um solo com características ácidas, a solubilidade dos macronutrientes é reduzida. Para além disso, em solos ácidos, há uma elevada solubilidade da maioria dos micronutrientes como alumínio (Al) e manganês (Mn).

O procedimento adotado para determinar o pH das amostras (ISO 10390:2005 Soil) consistiu na pesagem de 5 g de cada amostra (fração < 63 µm) para um tubo de plástico ao qual se adicionou 25 ml de água destilada, ou seja, uma proporção de 1:5. Após a diluição, as amostras foram agitadas durante 1 hora. Depois de 1 hora de agitação e, igualmente, 1 hora de repouso foi realizada a medição de pH, utilizando um medidor de pH calibrado. O equipamento usado foi um medidor de pH da Hanna Instruments, modelo HI 9025 (Figura 26).



Figura 26 - Agitação e medição do pH.

4.2.3.2. Determinação da condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) é a capacidade que um material possui em conduzir corrente elétrica e, devido a fatores físico-químicos, os solos possuem diferentes níveis de condutividade elétrica. As principais linhas de estudo referentes aos fatores que influenciam na CE estão concentradas em propriedades como salinidade, teor de água, textura e algumas propriedades químicas de interesse como a CTC (Rhoades, 1993; Molin et al., 2005; Machado et al., 2006; Molin & Castro, 2008).

O procedimento para a medição da condutividade elétrica é semelhante ao utilizado para a determinação do pH. Neste procedimento misturou-se num tubo 10 g de amostra (fração <math>< 63 \mu\text{m}</math>) com 20 ml de água (proporção de 1:2). Após a diluição, as amostras foram colocadas num agitador durante 2 horas. Terminada a agitação, foram realizadas as medições recorrendo a um condutímetro Multi Range – HI 9033 (Figura 27).



Figura 27 - Condutímetro Multi Range - HI 9033.

4.2.3.3. Determinação do teor em matéria orgânica

Segundo Silva et al. (1997), a matéria orgânica do solo (MO) pode ser definida, em sentido amplo, como organismos vivos, resíduos de plantas e animais decompostos, que variam consideravelmente em estabilidade, suscetibilidade ou estágio de alteração. A MO nos solos tem benefícios para a estrutura do solo, agregação das partículas, retenção de água, biodiversidade, armazenamento de nutrientes, entre outros.

A matéria orgânica desempenha um papel importante na fixação dos elementos inorgânicos bem como dos compostos orgânicos em solos naturais (Schnitzer & Khan, 1972; Stevenson, 1982; Ma et al., 2001). A determinação da percentagem de matéria orgânica total em amostras de solos pode ser estimada por perda de peso após combustão (LOI - Loss-on-Ignition). Os resultados são normalmente precisos podendo apresentar variações de 1-2 % em solos que contenham mais de 10% de matéria orgânica (Van Reeuwijk, 2002).

Para a realização deste ensaio, as oito amostras foram colocadas em diferentes cadinhos previamente identificados com a referência de cada uma das amostras. De seguida, pesaram-se os cadinhos e adicionou-se a cada um deles aproximadamente 5 gramas de cada amostra (fração < 63 μm) (Figura 28).



Figura 28 - Cadinhos colocados na mufla para eliminar a matéria orgânica.

Os cadinhos foram colocados na mufla durante 8 horas a 105 °C com o objetivo de retirar a humidade que as amostras poderiam conter. Após as 8 horas, os cadinhos foram retirados da mufla e foram pesados numa balança com precisão de 0.001 gramas. A diferença dos pesos dá o teor de água que cada amostra de solo continha. Efetuadas as devidas pesagens os cadinhos foram colocados numa mufla a uma temperatura de 430 °C durante 16 horas (Figura 28). Passadas as 16 horas, e após o arrefecimento num exsiccador, os cadinhos voltaram a ser pesados. A diferença entre o peso da amostra seca e o peso obtido passado 16 horas dá-nos o teor (%) de matéria orgânica do solo.

A determinação do teor em matéria orgânica foi feita, utilizando a equação:

$$MO = (A - B) * 100$$

onde: MO - teor em matéria orgânica, expresso em %; A - Massa da amostra calcinada em mufla, temperatura de 430°C, em g; B - Massa da amostra seca em estufa, à temperatura de 105°C, em g.

4.2.3.4. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um processo estequiométrico, quer de catiões como de aniões, segundo o qual o equivalente a um destes iões é adsorvido pela argila ou mineral argiloso que provoca a libertação de um equivalente de catião anteriormente fixado. A reação de troca de iões fixados na argila e dos iões do eléctrodo pode expressar-se da seguinte forma:



A CTC das argilas corresponde ao somatório dos seus minerais argilosos tal como dos seus constituintes, assim como, da capacidade de troca de outras substâncias como, por exemplo, a matéria orgânica que pode entrar na sua composição.

A capacidade de troca catiônica influencia a estabilidade do solo, disponibilidade de nutrientes, o pH e a relação do solo com fertilizantes e é um parâmetro que aumenta com a diminuição do tamanho médio das partículas porque partículas mais finas têm maior propensão a defeitos estruturais que são responsáveis pela criação e descompensação de carga elétrica, em relação às partículas mais grossas (Gomes, 2002). Neste caso, a argila e a matéria orgânica possuem diversos aniões (cargas negativas). Logo, os catiões vão ligar-se aos aniões, sendo assim, a CTC refere-se à quantidade de cargas negativas que o solo possui. É uma propriedade dos minerais argilosos e ainda ganha mais importância quando as mesmas são aplicadas em peloterapia.

Segundo Lou et al. (2015), amostras ricas no mineral de argila esmectite são as que resultam numa capacidade de troca catiônica superior, relativamente aos restantes minerais argilosos. A tabela 7 mostra alguns valores de referência da CTC das principais espécies de minerais argilosos (Gomes, 2002).

Tabela 7 - Valores esperáveis de CTC.

Mineral Argiloso	CTC (meq/100g)
Caulinite	3 – 15
Haloisite	5 – 50
Illite	10 – 40
Clorite	10 – 40
Montmorilonite	60 – 150
Vermiculite	100 - 150

O processo para calcular a CTC está dividido em saturação, filtração, destilação e titulação e tem o seguinte procedimento experimental:

1. Pesar 5 g de amostra (fração <math>< 63 \mu\text{m}</math>);
2. Transferir a amostra para um copo de 500 ml e juntar 200 ml de solução de acetato de amónio 1 N ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), agitando até que a amostra seja completamente embebida. Deixar repousar (Figura 29);



Figura 29 - Amostras embebidas em acetato de amónio.

3. Preparar um frasco de Buchner equipado com um funil em que se coloca papel de filtro Whatman nº 542 ou 640d;
4. Transferir a amostra para o funil e filtrar o líquido sob sucção a baixa pressão. Adicionar lentamente álcool etílico para lavar o excesso de acetato de amónio (Figura 30a);
5. Reservar a solução lixiviada para a determinação das bases e da acidez de troca;
6. Testar o filtrado (com um tudo de ensaio) com o reagente de Nessler até que não seja detetado o ião de amónio livre;
7. Transferir a amostra (filtro + amostra) para um balão de destilação e juntar 2 g de óxido de magnésio e cerca de 200 ml de água destilada (Figura 30b);



(a)



(b)

Figura 30 – Filtração (a) e posterior preparação para a destilação (b)

8. Colocar num Erlenmeyer, contendo 50 ml de ácido bórico a 4% e 4 gotas de verde bromocresol;
9. Ligar o sistema de refrigeração e destilar cerca de 100 ml do conteúdo do balão;
10. Titular o destilado com ácido clorídrico 0,1 N. O ponto de equivalência é atingido quando o indicador mudar de azul para verde;
11. Registrar o volume de HCl gasto na titulação (x (ml)).

A capacidade de troca catiônica, CTC, exprime-se em meq/100g e é calculado da seguinte forma:

$$CTC \text{ amostra} = N \cdot f \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 100 / M$$

onde: CTC amostra = capacidade de troca catiônica da amostra; N = normalidade do HCl (0,1N); f = fator de correção do ácido; V HCl = volume gasto de HCl em ml; M = massa da amostra em gramas.

4.2.3.5. Determinação de elementos químicos maiores, menores e vestigiais por Espetrometria de Fluorescência de Raios X

A Espetrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é a técnica utilizada para analisar os elementos químicos maiores, menores e vestigiais que possuam número atômico $Z > 9$ em concentrações compreendidas entre % e ppm (Gomes, 1988).

Esta análise química baseia-se no efeito da absorção fotoelétrica, em que todos os elementos químicos presentes numa amostra são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiação secundária ou de fluorescência (Figura 31).

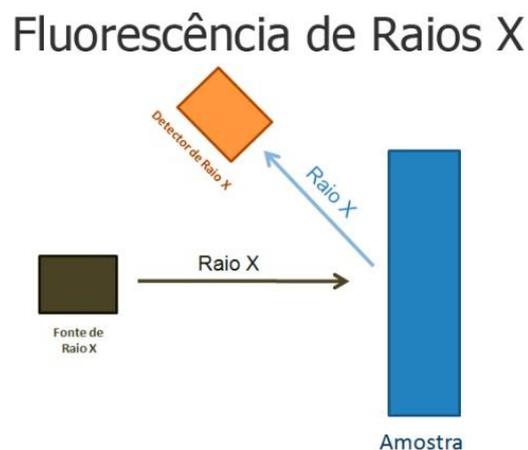


Figura 31 - Exemplo figurativo do funcionamento do FRX (retirado de CAMPOS, P.H.O.V, 2021).

Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores do tipo proporcional e cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990).

4.2.4. Caracterização mineralógica por Difração de Raios X

As redes cristalinas atuam como redes de difração de raios X (DRX), dado que os comprimentos de onda dos raios X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Como a cada espécie mineral corresponde uma estrutura cristalina específica cada espécie mineral tem um modelo de difração específico, quando bombardeada por um feixe de raios X com determinado comprimento de onda, dependente da natureza do anticátodo do tubo de raios X utilizado (Gomes, 1979).

$$\text{Equação de Bragg: } 2d \sin(\theta) = n \lambda$$

Quando um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ incide nos planos de rede cristalina sob um determinado ângulo ocorre difração, se a distância percorrida pelos raios refletidos nos sucessivos planos diferirem num número inteiro de n comprimento de onda (Figura 32).

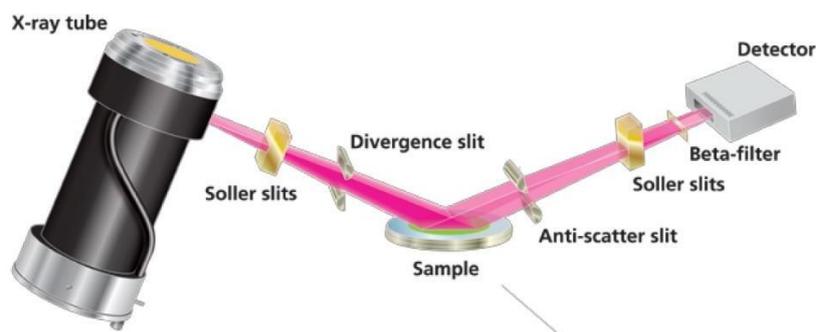


Figura 32 - Exemplo figurativo do funcionamento do DRX (retirado de Silva, 2002).

Variando o ângulo de incidência, as condições da Lei de Bragg são satisfeitas pelas diferentes distâncias das espécies cristalinas. Projetando as posições angulares dos picos e as intensidades das difrações, produz-se um diagrama padrão que é característico da espécie mineral. Quando uma mistura com diferentes fases cristalinas é analisada, o difratograma é composto pelos modelos de difração correspondentes às fases individuais.

Este ensaio pode ser realizado com agregados orientados (fração < 2 μm) ou não orientados (fração < 63 μm). Neste caso, a composição mineralógica das amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 foi determinada em pó – técnica de Difratometria de Pós, para os agregados quer não orientados – a fração silte, quer orientados – a fração de argila. O ensaio é realizado num difratômetro com geometria Bragg-Brentano modelo X’Pert Pro da PANalytical (Figura 33) com as seguintes condições instrumentais: radiação com anticátodo de $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, 40kV; 40mA, fenda de divergência de 10 mm em modo automático. As amostras foram varridas de 4° a 100° de $2\theta^\circ$ com um intervalo angular de 0.0167° durante 30s.

Através dos difratogramas obtidos por DRX (Figura 33), realiza-se uma análise semi-qualitativa com recurso às tabelas de Brindley & Brown e, de seguida, uma análise semi-quantitativa pelo método das áreas dos picos para obter proporções relativas dos minerais (Klein & Dutrow, 2008).

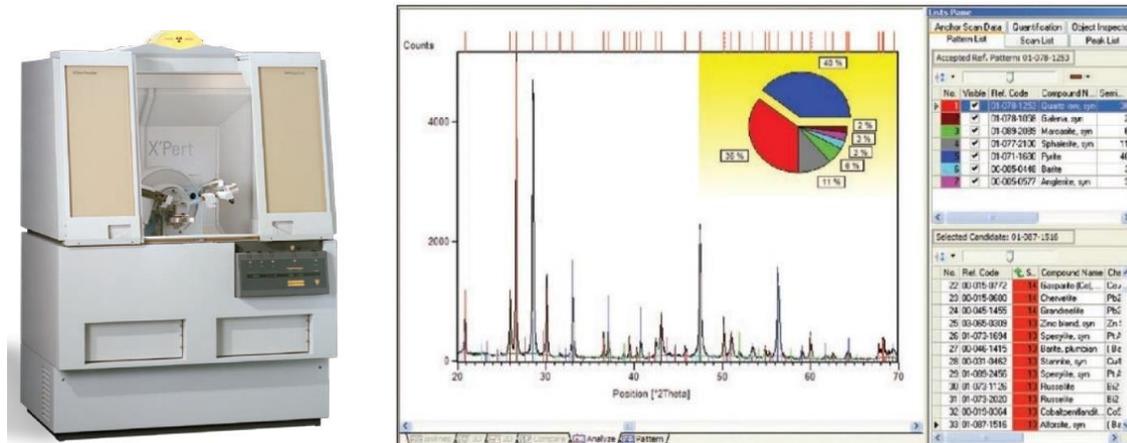


Figura 33 - Difrátometro e o respetivo difratograma.

4.2.5. Caracterização tecnológica

4.2.5.1. Tempo de arrefecimento

O tempo de arrefecimento é um parâmetro calculado com o objetivo de avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras em questão. A medição do tempo de arrefecimento foi realizada através de um termómetro digital da marca Dual Thermometer LT Lutron TM – 906 A (Figura 34). Para a determinação deste parâmetro, adotou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, aqui descrito:

1. Pesear cerca de 20 g de amostra (fração < 63 µm) para um recipiente e colocar numa estufa a 65 °C durante 12h;
2. Retirar a amostra da estufa e colocar os eléctrodos da temperatura a uma profundidade de cerca de 1 cm;
3. Registrar o decaimento da temperatura em intervalos de 30 seg.;
4. Parar o ensaio quando atingir uma temperatura abaixo de 30 °C.

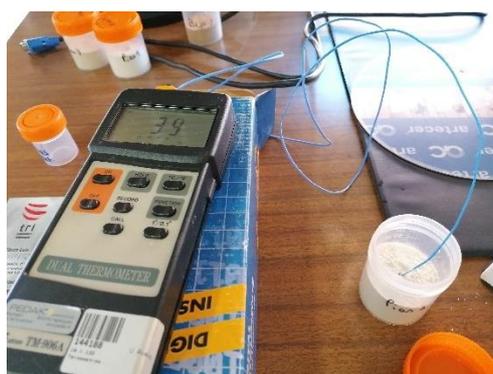


Figura 34 - Medição da temperatura através de um termómetro digital.

Segundo Gomes (2002) e Legido et al. (2007), para que um tratamento em peloterapia seja eficaz é recomendável que o material argiloso utilizável conserve uma temperatura superior a 30 °C. Sendo assim, os pelóides são aplicados em intervalos que começam a uma temperatura de cerca de 55 °C até que baixa, progressivamente, aos 30°C (Reis, 2005). Em norma, os tratamentos

duram cerca de 20/30 minutos dependendo do tipo da composição e textura do material argiloso a ser aplicado.

4.2.5.2. Calor Específico

Trata-se de uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífera associada a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífera entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, rigorosamente controlada (Terroso, 2005). O método para calcular o calor específico consiste no aquecimento controlado do material argiloso, numa atmosfera controlada e numa gama de temperaturas de interesse, entre os 100 e 600°C. Neste caso, os calores específicos das amostras foram determinados através do aparelho de análise STA 300 (Hitachi), no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, numa taxa de 10°C por minuto até um limite de 500°C. O calor específico é obtido pela seguinte fórmula:

$$c = \frac{Q}{\Delta T \times m}$$

onde: c = calor específico (J/g °C); Q = calor (J); ΔT = variação da temperatura (°C); m = massa (g).

4.2.5.3. Abrasividade

Por definição, a abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade da amostra desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA), respetivamente (Terroso, 2005).

O teste da abrasividade foi realizado recorrendo a um abrasivímetro Einheler AT-1000 (Figura 35) a 1800 rpm, em conformidade com as recomendações citadas por Neubold et al. (1982), selecionando 174000 revoluções. Se ocorrer rompimento da rede antes da finalização do ensaio, será necessário reduzir as revoluções para valores mais baixos, sendo posteriormente efetuada a correção proporcional da abrasão ou do índice de abrasividade para as 174000 revoluções.

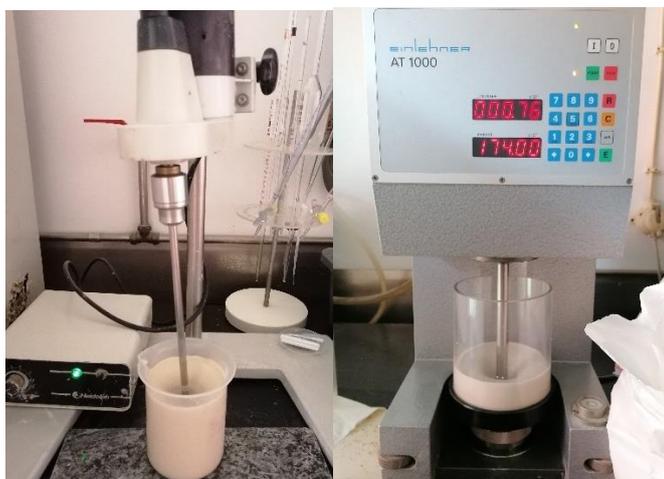


Figura 35 - Agitação da mostra e posterior ensaio no abrasivímetro.

O método de “Einlehner” é muito utilizado na Europa e tem como vantagens o seu elevado grau de precisão, não necessitar do operador para funcionar e, por conseguinte, uma operação fácil e rápida. O procedimento experimental adotado baseia-se no descrito por (Terroso, 2005), e o qual se descreve resumidamente:

1. Estabiliza-se 50 g de amostra (fração < 63 µm) em 500 ml de água destilada;
2. Adiciona-se 2 a 3 gotas de desfloculante (silicato de sódio a 50% da Solvay ou hexametáfosfato de sódio a 1%);
3. Agita-se durante 5 minutos com agitador mecânico e cinco minutos nos ultrassons;
4. Pesa-se uma malha metálica previamente lavada com água destilada e seca na estufa a 60°C;
5. Programa-se o aparelho para 174000 revoluções (programa 5).

A rotação do embolo, traduzida pelo número de rotações previamente selecionado induz as partículas da suspensão a possuir um movimento caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, conseqüentemente, as borrachas. Por fim, retira-se a malha do aparelho e, após conveniente lavagem, coloca-se a secar e pesa-se.

A abrasividade (A) é determinada pela diferença do peso inicial (Pi) e final (Pf). Portanto, o índice de abrasividade (IA) é determinado a partir da seguinte fórmula:

$$IA = \frac{(P_i - P_f)}{(305 \times 10^{-6})}$$

4.2.5.4. Expansibilidade

Segundo Terroso (2005), a expansibilidade determina a variação de volume de amostra quando, em condições bem definidas de compactação, absorve água por capilaridade através de uma placa porosa. A expansibilidade das argilas aumenta com a relação molecular sílica-sesquióxidos. Dos catiões de troca, o Na⁺ determina maior expansibilidade que o Ca²⁺ ou o H⁺. O efeito do K⁺ é variável com o tipo de mineral, quanto mais hidratável for o catião de troca, mais expansiva será a argila.

A expansibilidade é tanto maior quanto for a fração da argila do solo, ou seja, solos mais finos têm maior expansibilidade. Esta propriedade é calculada, em percentagem, pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta h}{h_0} \times 100 = \frac{l_1 - l_0}{15} \times 100$$

em que: Δh – Variação de altura (mm); h₀ – altura inicial (mm); l₁ – leitura final do defletómetro (mm); l₀ – leitura inicial do defletómetro (mm).

Este ensaio foi realizado segundo a especificação E 200 1967 no LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil) – “Solos – Ensaio de Expansibilidade” (Figura 36). Para a realização do ensaio, adotou-se o seguinte procedimento:

1. Pesar 100 g de amostra (fração <math>< 63 \mu\text{m}</math>);
2. Colocar uma porção de amostra no aparelho e, utilizando um pilão, compactar com 50 pancadas;
3. Colocar a restante amostra e voltar a compactar novamente com 50 pancadas;
4. Com uma espátula alisar a superfície da amostra e, cuidadosamente retirar o excesso de amostra até que este fique ao nível do 1º anel. Limpar cuidadosamente a zona envolvente do aparelho com um pincel;
5. Colocar o aparelho num tabuleiro e montar o defletómetro, previamente tarado, apoiando a ponta da haste no centro da saliência cilíndrica da placa perspex. Anotar a leitura inicial (l_0);
6. Encher o recipiente, onde se encontra o aparelho, com água destilada até ao nível da face superior da base do aparelho (Figura 36).



Figura 36 - Ensaio de expansibilidade nas amostras estudadas.

4.2.5.5. Limites de Consistência

A plasticidade é uma propriedade manifestada pela argila quando lhe é adicionada e misturada uma quantidade adequada de água. O grau de deformação de uma pasta de argila aumenta progressivamente até entrar em rutura, em função do seu conteúdo em água.

Existem fatores que causam e influenciam a plasticidade, tais como: mineralogia, granulometria (dimensões dos cristais), hábitos dos cristais, cargas elétricas dos cristais, natureza dos catiões de troca e estado de desfloculação da argila (Gomes, 1988).

A água é um elemento importante que influencia os solos argilosos e o estado em que se encontra. Dependendo do teor de água, o solo pode encontrar-se em quatro estados diferentes: sólido, semissólido, plástico e líquido (Fernandes, 2012).

Existem dois métodos para a caracterização da plasticidade dos solos: o método tradicional da Concha da Casagrande e o *Fall Cone Test*. Para este ensaio foi aplicado o *Fall Cone Test* segundo a norma ISSO/TS 17892-6 que consiste num ensaio estático que utiliza a penetração de um cone no solo para a determinação dos limites de liquidez (Figura 37).

Limite de Liquidez

O limite de liquidez (LL) de um material entende-se como sendo o teor de água para o qual a argila vai sendo enriquecida em água até chegar a um estado em que começa a fluir sob a ação do seu próprio peso. Este estado corresponde ao conteúdo de água expresso como percentagem (%) do peso da argila seca (Gomes, 1988). A tabela 8 apresenta os valores de LL de alguns minerais argilosos (Gomes, 2002):

Tabela 8 - Valores expectáveis de LL (%).

Mineral	Limite de Liquidez (%)
Montmorilonite	100-900
Illite	60-120
Caulinite	30-110
Clorite	44-47

1. Pesar 100 g de amostra de argila (fração < 63 μm);
2. Adicionar água destilada e homogeneizar com auxílio de uma espátula até formar uma pasta consistente e deixar repousar durante 24 horas;
3. Adicionar num copo a amostra já preparada;
4. Posicionar o cone com a ponta a tocar ligeiramente na amostra;
5. Libertar o cone durante 5 segundos, de modo que possa penetrar na amostra;
6. Verificar o valor da altura de queda (H) e retirar uma porção da amostra (Figura 37);
7. Repetir este processo mais três vezes, mas com adição de novas quantidades de água destilada à pasta anteriormente obtida;
8. Colocar as porções recolhidas da amostra numa estufa a 50 °C.

O valor da altura de queda (H) deve variar entre os intervalos seguintes: < 10, 10-20, 20-30 e 30-40 mm, de maneira a obter a melhor regressão linear possível relacionando o teor de água de cada um dos provetes com a altura de queda correspondente. O valor do limite de liquidez é dado pelo teor de humidade correspondente a uma altura de queda de 20 mm, obtido por interpolação na reta traçada.

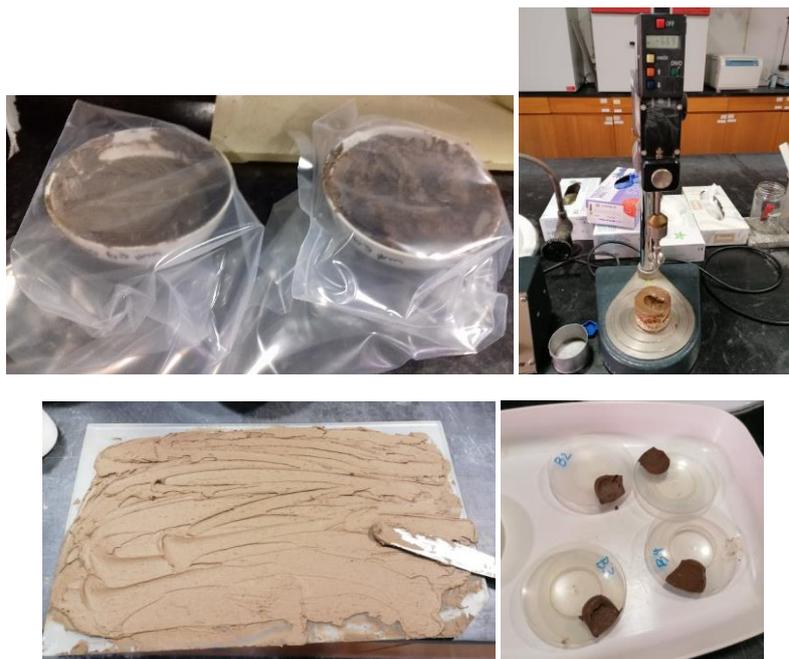


Figura 37 - Passos para determinar o LL (%).

Limite de plasticidade

O limite de plasticidade (LP) representa o teor mínimo de água, expresso em percentagem de peso pela argila seca, que possibilita que uma massa argilosa seja enrolada em rolos de 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento sem fraturar. A tabela 9 apresenta alguns valores de LP de alguns dos minerais argilosos (Gomes, 2002).

Tabela 9 - Valores expectáveis de LP (%).

Mineral	Limite de Plasticidade (%)
Montmorilonite	50-100
Illite	35-60
Caulinite	25-40
Clorite	36-40

O procedimento engloba os seguintes passos:

1. Pesar 100 g de amostra argilosa (fração <math>< 63 \mu\text{m}</math>);
2. Adicionar água destilada ao material e homogeneizar a pasta até que esta se torne suficientemente plástica para permitir moldar com facilidade quatro pequenas esferas;
3. Rolar uma das amostras em esfera, entre a palma da mão e a placa de vidro com pressão suficiente para conseguir forma um rolinho;
4. Repetir as operações mais três vezes;
5. Os rolinhos são colocados numa estufa a 50 °C (Figura 38).



Figura 38 - Passos para determinar os LL (%).

O limite de plasticidade da amostra é a média dos teores de água determinados para os quatro rolinhos e o resultado é expresso em percentagem.

O índice de plasticidade procura medir a plasticidade do solo e, fisicamente, representa a quantidade de água necessária a acrescentar ao solo para que este passe do estado plástico para o líquido. A seguir, são apresentados alguns intervalos de IP para a classificação do solo quanto a plasticidade (Gomes, 2002):

- IP = 0: Não plástico;
- $1 < IP < 7$: Pouco plástico;
- $7 < IP < 15$: Plasticidade média;
- $IP > 15$: Muito plástico;

O valor do índice de plasticidade (IP) é obtido através da expressão $IP = LL - LP$.

4.2.5.6. Absorção de óleo

Os benefícios mais conhecidos relacionados com a aplicação de materiais argilosos em fins terapêuticos e cosmética é a purificação e remineralização da pele, anti-inflamatório, analgésico, cicatrizante e eficácia no combate à oleosidade da pele. Estes benefícios podem estar relacionados com produtos para o corpo, cabelo, cremes faciais e de higiene pessoal (Valenzuela et al., 2009).

Sendo a absorção de óleo uma das principais características dos materiais argilosos é importante entender se as amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 detêm essa característica. A figura 39 ilustra alguns dos passos do procedimento experimental:

1. Pesar 15 gramas de amostra de fração $< 63 \mu\text{m}$;
2. Pesar uma quantidade de óleo de linhaça para um copo (B);
3. Colocar a amostra numa placa de vidro e adicionar o óleo gota a gota até que a amostra adquira uma consistência firme, envolvendo a amostra com o auxílio de uma espátula;
4. Fazer um pequeno rolo e verificar se este mantém a forma sem fissurar ou desmanchar (Figura 39);
5. Pesar a quantidade de óleo que não for utilizado (C).

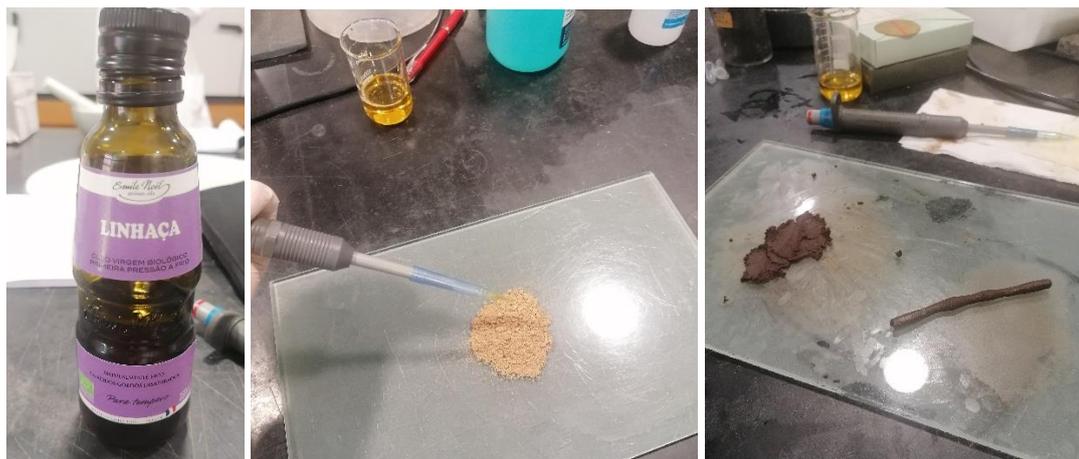


Figura 39 - Ensaio de absorção de óleo com recurso a óleo de linhaça.

A absorção de óleo exprime-se em percentagem (%) e é obtida através da seguinte equação:

$$\% = \frac{B - C}{A} \times 100$$

sendo que: A – Peso da amostra (g); B – Peso inicial do óleo de linhaça (g); C – Peso final do óleo (g).

4.2.5.7. Viscosidade

O sistema argila – água, sob a forma de suspensão, é utilizado em alguns setores da peloterapia como em cataplasmas de argila e/ou em banhos de lama/argila. As partículas de argila têm hábitos lamelares quando dispersas em água e o seu comportamento compara-se a um fluido formado por um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras.

A viscosidade (η) é um parâmetro importante em aplicações tópicas e interfere diretamente nas interações entre o pelóide e a pele porque condiciona a transferência do calor e das propriedades do material (Yvon & Ferrand, 1996). Este parâmetro (η) é a medida da fricção interna das suas moléculas e a fluidez é o recíproco da viscosidade.

Previamente, preparou-se o sistema argila-água com 100 g de amostra de fração < 63 μm e cerca 50 ml de água de forma a produzir uma suspensão facilmente trabalhável e moldável como é possível verificar na figura 40.



Figura 40 - Determinação da viscosidade através de um viscosímetro.

O ensaio foi efetuado num viscosímetro HAAKE™ Viscotester™ iQ Rheometers onde se avaliou a viscosidade consoante a temperatura (20°C até 50°C) e a taxa de corte (até 70 rpm). A temperatura era controlada manualmente através de um banho termostato Thermo Scientific A10 Circulating Chiller (Figura 40).

CAPÍTULO 5: ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Para a caracterização dos solos residuais foram analisadas oito amostras dos solos mais superficiais: Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5. Como foi referido anteriormente, Beja 21 foi recolhida no canal da Adução (Beringel, Beja), Beja 40 foi recolhida num cemitério de Beja e a Beja 3 foi recolhida ao longo da nacional 18 (N18) que liga Beja a Aljustrel. Em relação às restantes amostras, Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 foram recolhidas ao longo da N392 que liga Pias a Vila Nova de São Bento e a PMF foi recolhida também ao longo da N392, mas no interior do Monte da Figueira. A figura seguinte (Figura 41) representa o mapa de amostragem, realizado através do Google Earth Pro, onde a vermelho se encontram os locais de amostragem correspondentes às amostras de Beja e, a branco, as amostras de Pias.

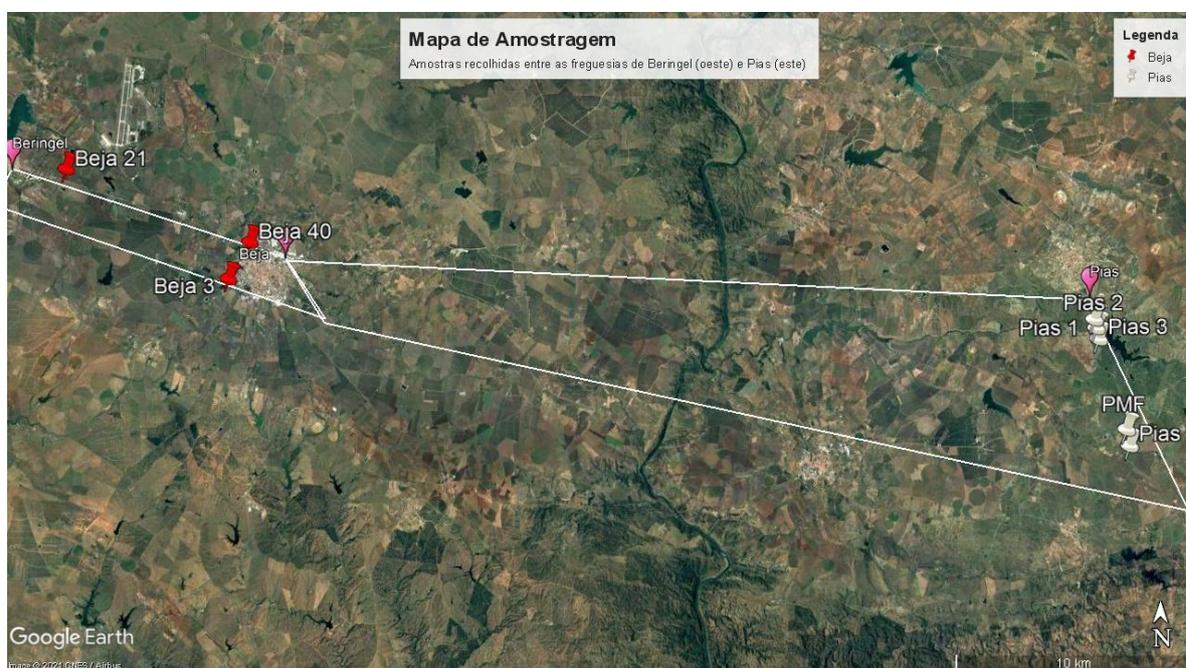


Figura 41 - Mapa de amostragem.

Os ensaios granulométricos, mineralógicos, físico-químicos e tecnológicos foram, maioritariamente, efetuados em fração $< 63 \mu\text{m}$, à exceção dos agregados orientados (onde se determina a composição de minerais argilosos na amostra) e do d060 (onde se verifica se esses minerais são dioctaédricos ou trioctaédricos), efetuados em fração $< 2 \mu\text{m}$.

5.1. Análise granulométrica

Através da crivagem por via húmida da fração $< 63 \mu\text{m}$ das amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 foi possível observar a respetivo rendimento (Figura 42).

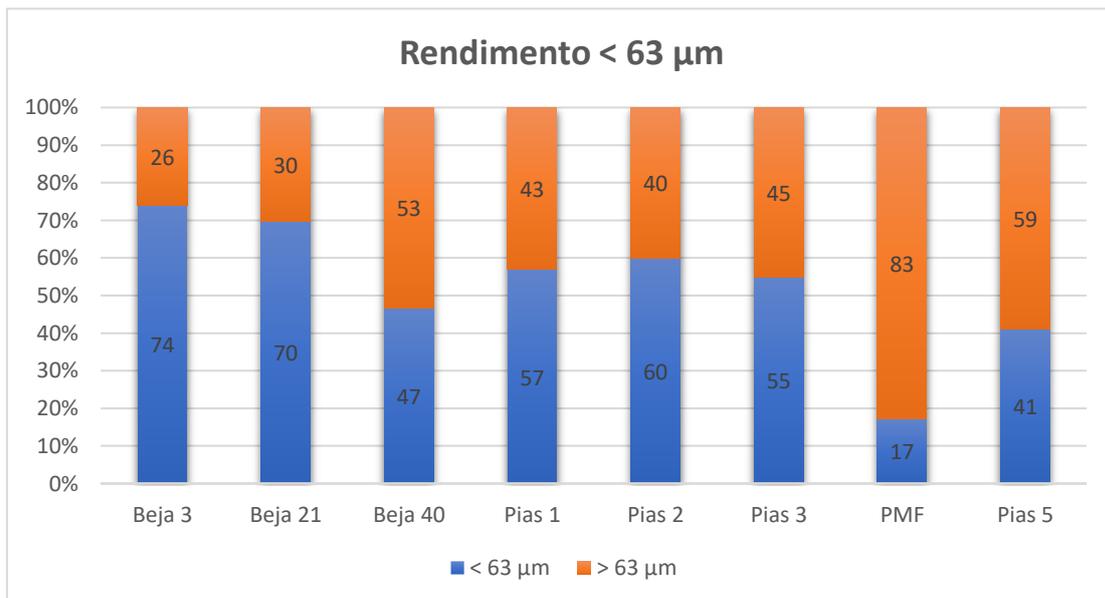


Figura 42 - Rendimento < 63 μm das amostras em estudo.

Da análise da figura verifica-se que as amostras Beja 3, Beja 21, Pias 1, Pias 2 e Pias 3 apresentam rendimentos significativamente acima de 50% (74%; 70%; 57%; 60%; 55%; respetivamente) o que pode indicar granularidade fina e maior rentabilidade, em relação às restantes amostras, caso se pretenda usufruir da fração siltosa-argilosa.

De forma a complementar a análise granulométrica, através da Lei de Stokes, foi possível analisar o rendimento referente ao rendimento da fração < 2 μm das amostras estudadas (Figura 43).

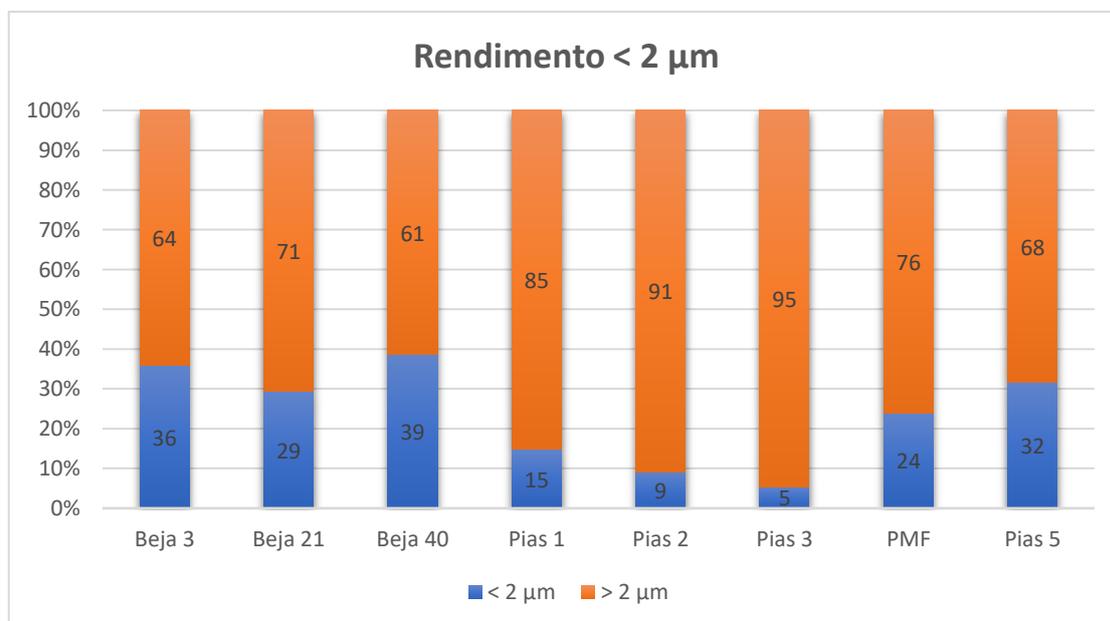


Figura 43 - Rendimento < 2 μm das amostras em estudo.

De uma forma geral, todas as amostras apresentam uma componente de fração argilosa (< 2 μm). As amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e Pias 5 são aquelas que apresentam valores mais elevados

(cerca de 30% ou acima) e as restantes apresentam percentagens mais baixas, sendo a amostra Pias 3 a que detém teores mais baixos de fração argilosa (Pias 3 – 5% < 2 µm).

Através da crivagem por via húmida das frações, descrita em pormenor no capítulo 4 “Materiais e Método”, construiu-se as respetivas curvas granulométricas das amostras trabalhadas (Figura 44).

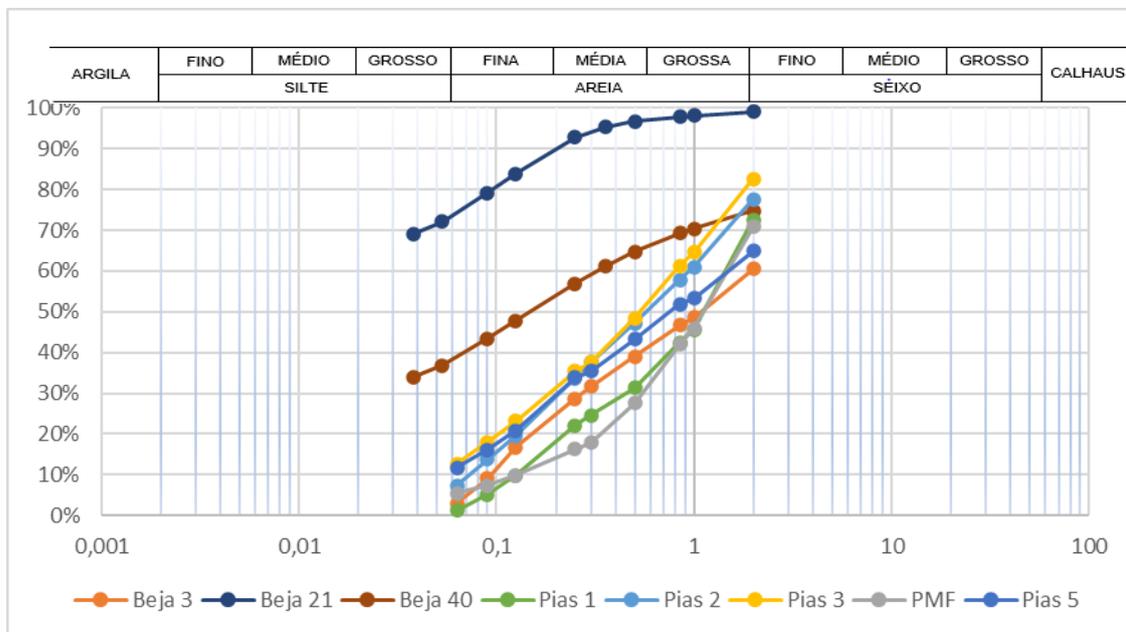


Figura 44 - Curvas granulométricas das amostras em estudo.

É possível verificar, através do gráfico das curvas granulométricas (Figura 44), uma evidente diferença entre as curvas das amostras de Beja e Pias o que seria expectável pelo facto de a amostragem ter sido obtida em locais diferentes. Para além disso, ao observar a curva granulométrica da Beja 21 concluímos que concentração de fração fina é superior às restantes.

5.2. Superfície específica

Segundo Gomes (2002), a superfície específica exprime o teor de fração argilosa ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas, bem como o grau de dispersão/agregação das partículas.

Os dados apresentados na tabela 10 referem-se aos valores das superfícies específicas, determinados através do método BET, das amostras referentes à fração < 63 µm.

Os valores de superfície específica variam entre 7 m²/g (Pias 3) e 57 m²/g (Beja 21). À exceção de Pias 5, as amostras Pias 1, Pias 2 e Pias 3 são amostras com valores baixos de fração fina o que se traduz em valores de superfície específica igualmente baixos (12 m²/g; 11 m²/g; 7 m²/g; respetivamente).

Tabela 10 - Dados obtidos da SE através do BET.

Amostra	Superfície específica (m ² /g)
Beja 3	43
Beja 21	57
Beja 40	39
Pias 1	12
Pias 2	11
Pias 3	7
PMF	14
Pias 5	7

5.3. Análise físico-química

5.3.1. pH

De uma forma geral, os valores de pH obtidos nas amostras: Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 não são muito divergentes entre si. O pH encontra-se compreendido entre 6,6 (PMF) e 9,3 (Pias 3), ou seja, valores de pH neutros a alcalinos. No entanto, é importante referir que o valor de pH da Pias 3, 9,3, pode ser considerado muito alcalino. A tabela 11 apresenta os valores de pH adquiridos em cada amostra. É possível verificar maior estabilidade nos valores das amostras de Beja em relação às amostras de Pias o que, eventualmente, estará relacionado com o grau de alteração das amostras.

Tabela 11 - Valores obtidos através da medição do pH.

Amostra	pH
Beja 3	8,1
Beja 21	8,5
Beja 40	8,0
Pias 1	8,7
Pias 2	8,4
Pias 3	9,3
PMF	6,6
Pias 5	7,0

5.3.2. Condutividade elétrica

Os sais minerais mais importantes e que se encontram em maior abundância são: cálcio (Ca²⁺), cloro (Cl⁻), cobre (Cu²⁺), magnésio (Mg²⁺), fluor (F⁻) entre outros (Bohn et al.,1982). Por exemplo, no processo de meteorização química, há certos iões que deixam de permanecer nas rochas e passam para a solução. Os solos e os vegetais, por meio das raízes, captam estes elementos. A tabela 12 mostra os valores de condutividade obtidos em cada amostra.

Tabela 12 - Valores obtidos através da medição da condutividade elétrica.

Amostra	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Beja 3	447
Beja 21	326
Beja 40	287
Pias 1	677
Pias 2	665
Pias 3	481
PMF	149
Pias 5	773

A condutividade elétrica (CE) é usada para medir a quantidade de sais presentes em solução do solo e, neste caso, as amostras possuem valores que variam entre 149 (PMF) e 773 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Pias 5). À exceção da PMF, as amostras recolhidas em Pias apresentam valores de CE superiores às amostras de Beja, possivelmente devido à maior porosidade das amostras de Pias.

5.3.3. Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) é constituída, principalmente, por carbono (C), associado, em menor quantidade, a átomos de hidrogénio (H), enxofre (S), nitrogénio (N) e oxigénio (O). Segundo Roussenq Neto (2007) "*Um solo, para ser considerado perfeito, precisa de ter na sua constituição: 45% de minerais, 25% de ar a ocupar os poros, 25% de água e 5% de matéria orgânica e microrganismos*". A tabela 13 exhibe a percentagem de MO presente em cada amostra:

Tabela 13 - Valores obtidos através da medição da matéria orgânica.

Amostra	Matéria Orgânica (%)
Beja 3	1
Beja 21	7
Beja 40	5
Pias 1	1
Pias 2	1
Pias 3	2
PMF	2
Pias 5	5

A percentagem de MO varia de amostra para amostra sendo que o valor mais baixo é de 1% (Pias 2 e Pias 3) e o valor mais alto é de 7% (Beja 21). As amostras de Beja (Beja 21 e Beja 40) e Pias 5 são aquelas que possuem percentagem de MO mais elevada, superior a 5%, no entanto, as restantes têm valores baixos, entre 1% e 2%. As percentagens de matéria orgânica das amostras podem estar relacionadas com os valores de capacidade de troca catiónica.

5.3.4. Capacidade de troca catiónica

A tabela 14 apresenta os valores de CTC, determinados pelo método de acetato de amónio, para as amostras: Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5 na fração < 63 µm.

Tabela 14 - Valores obtidos através da medição da Capacidade de Troca Catiónica.

Amostra	CTC (meq/100g)
Beja 3	16
Beja 21	47
Beja 40	42
Pias 1	6
Pias 2	4
Pias 3	4
PMF	3
Pias 5	3

Da análise da tabela pode constatar-se que apenas Beja 3, Beja 21 e Beja 40 apresentam valores de CTC superiores a 10 meq/100g, enquanto todas as amostras de Pias possuem valores entre 3 e 6 meq/100g. De acordo com Karakaya et al., (2010), valores compreendidos entre 80 e 150 meq/100g são considerados altos, no entanto, para peloterapia, o valor recomendável não necessita ser tão elevado. Estes dois grupos de valores está relacionado, principalmente, com a composição mineralógica e superfície específica das amostras e, eventualmente, com a percentagem de matéria orgânica.

5.3.5. Elementos maiores, menores e vestigiais

A tabela 15 apresenta as concentrações dos elementos químicos maiores e menores determinados por FRX.

A análise dos dados da tabela 15, mostra que os elementos maiores com teores mais elevados são: Al₂O₃, SiO₂, CaO e Fe₂O₃. O elemento mais abundante nas amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF é o óxido de sílica (SiO₂), com um teor a rondar 50%. Por outro lado, nas restantes amostras (Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5), o elemento mais abundante é o óxido cálcio (CaO) com teor perto de 50%.

A característica que sobressai à vista desarmada nas amostras Beja 3, Beja 21 e Beja 40, é o facto de exibirem cores avermelhadas. Esta particularidade deve-se à grande presença de Fe₂O₃ nas três amostras (9,4%; 8,8% e 10,1%, respetivamente). Altos teores de Al₂O₃ (17,0% a 26,7%) nas amostras de Beja (Beja 3, Beja 21 e Beja 40) e PMF podem relacionar-se com a presença de alguns minerais específicos, nomeadamente, filossilicatos. Por fim, todas as amostras possuem baixos valores de Cl, P₂O₅ e SO₃.

Tabela 15 - Concentrações dos elementos químicos maiores nas amostras analisadas (valores em %).

Elemento	Beja 3	Beja 21	Beja 40	Pias 1	Pias 2	Pias 3	PMF	Pias 5
SiO ₂	48,4	51,1	48,6	12,1	12,3	7,0	54,7	8,8
Al ₂ O ₃	23,5	21,0	17,0	4,1	4,6	2,1	26,7	2,7
Na ₂ O	0,3	0,9	1,0	0,1	0,1	nd	0,1	0,1
K ₂ O	3,7	0,3	0,4	0,5	0,5	0,3	6,0	0,3
MgO	1,2	3,3	5,0	1,0	1,2	0,72	0,9	0,7
CaO	1,5	5,2	7,8	46,3	44,3	52,0	0,5	48,4
TiO ₂	1,1	0,8	0,7	0,1	0,1	0,1	0,2	1,2
Fe ₂ O ₃	9,4	8,8	10,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
MnO	0,2	0,1	0,2	QMen.	QMen	QMen	QMen	QMen.
P ₂ O ₅	0,18	QMen	0,4	QMen	QMen	QMen	QMen	QMen
SO ₃	0,1	QMen	0,1	QMen	QMen	QMen	QMen	QMen
Cl	nd	QMen	QMen	QMen	QMen	QMen	nd	QMen
PR	10,1	8,3	8,5	34,6	35,6	35,5	9,3	37,5

QMen. – Quantidades menores (< 0,1 %); nd – não detetado.

As concentrações dos elementos químicos menores e vestigiais estão representadas na tabela 16. Os elementos menores e vestigiais não formam minerais próprios, mas podem surgir na composição de alguns minerais ou até substituir elementos maiores nessas mesmas composições.

Da análise da tabela 16, pode constatar-se que em relação à amostra Beja 3 esta supera os níveis aceitáveis, de acordo com a *Health, Canadá* e *European Medicines Agency*, de arsénio, cádmio, cobalto, crómio, níquel, chumbo, tálio e vanádio; Beja 21 de cobalto, crómio, níquel e vanádio; Beja 40 de cobalto, crómio, níquel, chumbo e vanádio; Pias 1 de cádmio, chumbo e tálio; Pias 2 de arsénio, cádmio, crómio e chumbo; Pias 3 de arsénio, cádmio, chumbo e tálio, PMF de chumbo e, por fim, Pias 5 de arsénio, crómio, chumbo e tálio.

No caso do antimónio, este elemento encontra-se, sensivelmente, duas unidades acima do limite aceitável nas amostras Pias 3, PMF e Pias 5.

Tabela 16 - Concentrações dos elementos menores e vestigiais nas amostras analisadas (valores em mg/kg).

Elemento	L.A.	Beja 3	Beja 21	Beja 40	Pias 1	Pias 2	Pias 3	PMF	Pias 5
Ag	17	nd	nd	nd	14,6	nd	5,9	nd	nd
As	3	28,9	nd	nd	nd	35,4	33,7	nd	Q.M.
Ba	1300	420,0	82,3	150,0	46,1	14,5	54,2	99,3	47,9
Bi		6,8	nd	nd	3,7	nd	4,1	nd	44,8
Br		12,3	13,0	4,9	7,5	4,7	9,4	nd	31,2
Cd	3	16,3	nd	nd	31,8	8,0	8,6	nd	nd
Ce		94,9	nd	14,6	35,4	36,4	47,0	Q.M.	39,7
Co	5	25,2	33,4	61,2	nd	5,3	5,2	nd	7,0
Cr	25	210,0	210,0	660,0	16,6	37,8	14,0	13,7	26,6
Cs		8,0	nd	6,7	12,4	12,7	9,0	25,7	12,5
Cu	250	53,4	52,0	230,0	19,6	21,9	13,8	53,1	23,5
Ga		15,7	11,9	10,5	1,0	nd	nd	19,9	nd
I		nd	12,5	nd	17,7	60,6	23,6	nd	16,3
La		50,6	nd	nd	12,3	15,9	15,2	Q.M.	14,0
Mo	25	1,9	1,4	1,8	3,5	1,3	2,8	1,7	2,8
Nb		17,6	1,3	1,4	3,8	3,5	2,2	9,8	nd
Nd		45,7	7,5	nd	22,8	23,2	24,0	39,5	17,1
Ni	25	66,3	73,8	240,0	5,0	5,3	5,0	7,0	5,6
Pb	10	39,2	7,5	68,0	28,5	44,9	39,7	28,7	16,2
Rb		Q.M.	9,3	14,2	30,6	41,0	22,2	Q.M.	17,5
Sb	5	nd	nd	nd	nd	nd	6,9	6,5	5,7
Sc		14,8	23,3	30,0	9,6	9,1	6,9	nd	9,1
Se	17	2,6	nd	nd	1,7	nd	12,3	nd	5,6
Sm		nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,6	nd
Sn		nd	nd	10,5	nd	nd	8,7	19,0	nd
Sr		52,8	210	190	52,8	69,0	64,2	25,1	31,8
Te		nd	nd	nd	nd	26,3	nd	11,3	nd
Th		6,6	nd	3,0	4,6	9,7	nd	14,0	nd
Tl	0.8	6,8	nd	nd	3,7	nd	4,1	nd	44,8
U		2,4	nd	1,3	nd	7,7	nd	11,4	5,6
V	25	180,0	170,0	250,0	10,7	5,8	8,0	19,5	18,9
Y		26,7	8,9	10,2	6,8	5,3	11,8	25,9	0,9
Zr		Q.M.	59,4	42,7	33,9	17,5	25,3	76,0	22,4

L.A. – Limite aceitável; Q.M. – Quantidades maiores; nd – não detetado; Vermelho – valor acima do limite aceitável; Verde – valor abaixo do limite aceitável; Amarelo – valor por volta do limite aceitável.

5.3.6. Análise mineralógica

O resultado do intemperismo sobre o material original, neste caso de rochas gabroicas, deu origem a um solo constituído por argilas, areias e matéria orgânica (restos de animais e plantas) o que reflete as características mineralógicas da rocha mãe.

5.3.6.1. Agregados não orientados

A análise dos difractogramas obtidos através de DRX (Anexo 1) permitiu efetuar uma caracterização semiquantitativa, com determinação das espécies minerais presentes nesta fração granulométrica de cada amostra, bem como uma semiquantitativa de cada uma dessas espécies minerais.

As proporções relativas dos minerais identificados foram determinadas pelo método das áreas dos picos (Klein & Dutrow, 2008). A análise semiquantitativa dos resultados obtidos (%) por DRX encontra-se expressa na tabela 17.

Tabela 17 - Composição mineralógica das amostras em estudo.

Minerais	Beja 3	Beja 21	Beja 40	Pias 1	Pias 2	Pias 3	PMF	Pias 5
Anatase	4	-	-	-	-	-	-	-
Anidrite	-	4	2	-	-	-	-	-
Calcite	-	-	-	78	72	92	-	79
Feldspatos K	4	2	3	-	1	-	2	-
Filossilicatos	54	69	63	19	26	6	52	17
Hematite	residual	-	1	-	-	-	residual	-
Magnetite/Maghemite	2	9	9	-	-	-	-	-
Opala C/CT	-	9	14	-	-	-	-	-
Plagioclases	3	2	2	1	-	-	-	-
Quartzo	33	4	3	3	1	1	45	4
Zeólitos	-	-	3	-	-	-	1	-

De acordo com os resultados do DRX da fração < 63 µm, as amostras em estudo (Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5) dividem-se em dois grupos: o primeiro com uma dominância em filossilicatos (entre 52% - 69%) – Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF – e o segundo grupo com uma dominância em calcite (entre 72% - 92%) – Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5.

Os grupos estruturais são estabelecidos com base na carga elétrica existente por unidade estrutural. Nos minerais argilosos, a substituição atômica isomórfica produz o aparecimento de uma carga elétrica de sinal negativo dos cristais dos minerais argilosos. Os subgrupos estruturais baseiam-se na população de catiões da folha octaédrica pertencente à unidade estrutural. Nela, dos três lugares disponíveis, podem estar todos ocupados (trioctaédros) ou só dois (dioctaédros). Os espaços intercalares ou intercamadas estruturais são o espaço entre as camadas estruturais ocupadas por certos catiões alcalinos ou alcalinoterrosos, muitas vezes solvatados, ou por moléculas de água (Velho, 2005). A difração de raios X é realizada na fração argilosa em pó para permitir diagnosticar se a estrutura dos minerais argilosos é dioctaédrica (Al³⁺) ou trioctaédrica (Mg²⁺).

As figuras 45, 46 e 47 correspondem os diagramas referentes às frações argilosas em pó das amostras Beja 3, Beja 21 e Beja 40.

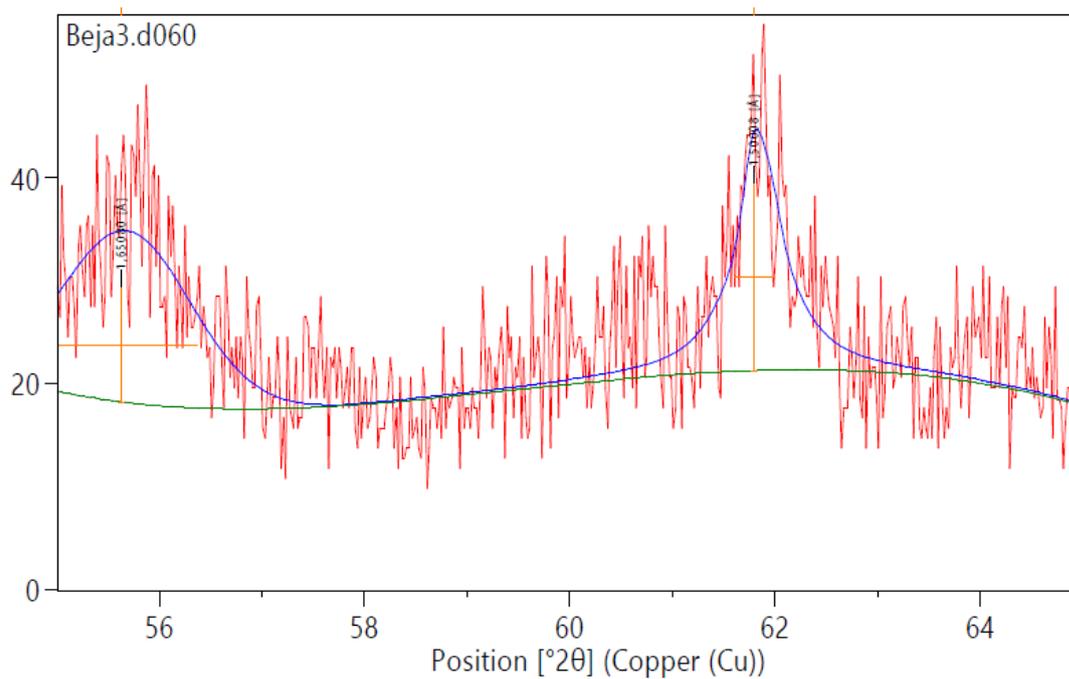


Figura 45 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 3.

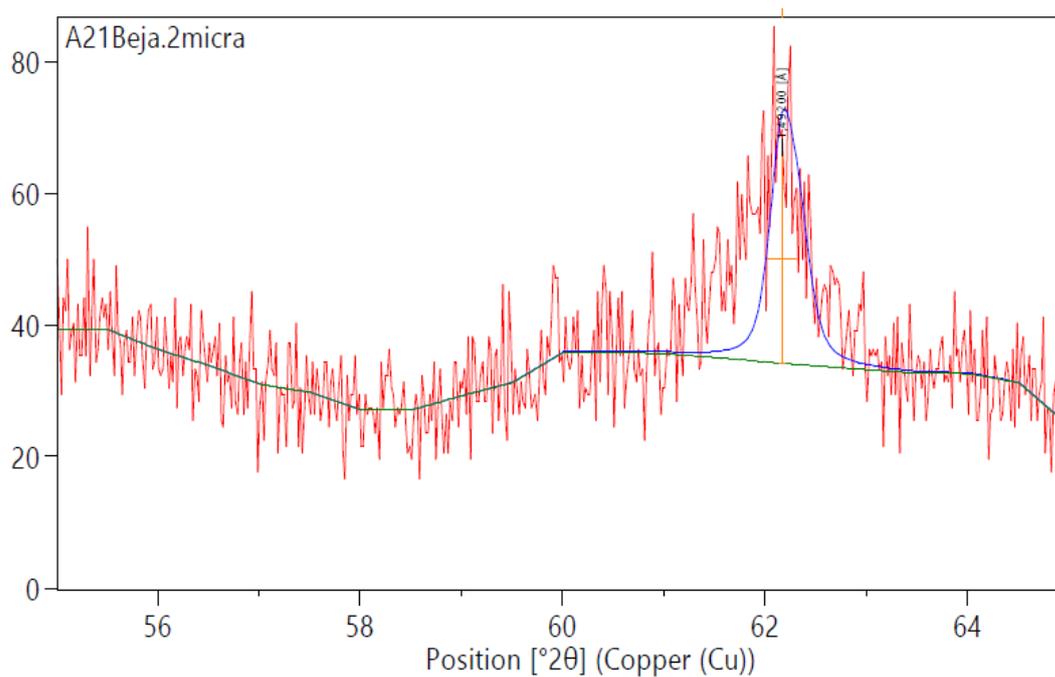


Figura 46 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 21.

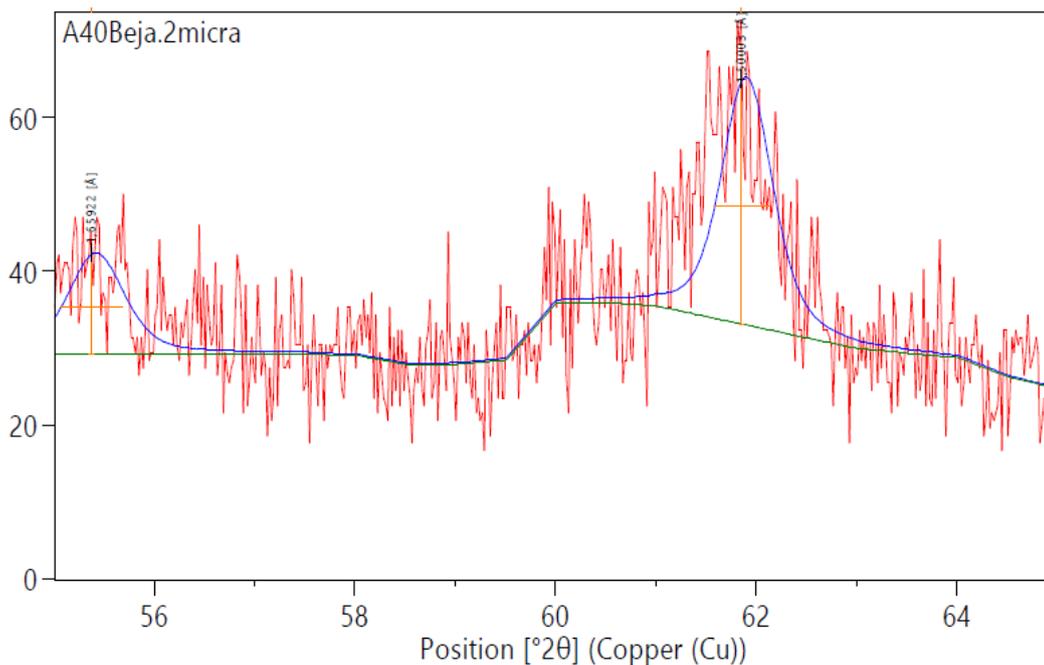


Figura 47 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra Beja 40.

A partir da análise das figuras, através do pico d(060), é possível identificar a estrutura dos minerais argilosos das amostras Beja 3, Beja 21 e Beja 40, respetivamente. O pico de maior intensidade varia entre 1,49 e 1,50 (Å) (Beja 3 – 1,49(Å); Beja 21 – 1,50(Å); Beja 40 – 1,49(Å)) o que corresponde à folha dioctaédrica, ou seja, as amostras possuem uma composição mais aluminosa.

As figuras 48, 49, 50, 51 e 52 correspondem aos diffractogramas relativos às frações argilosas em pó das amostras Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5.

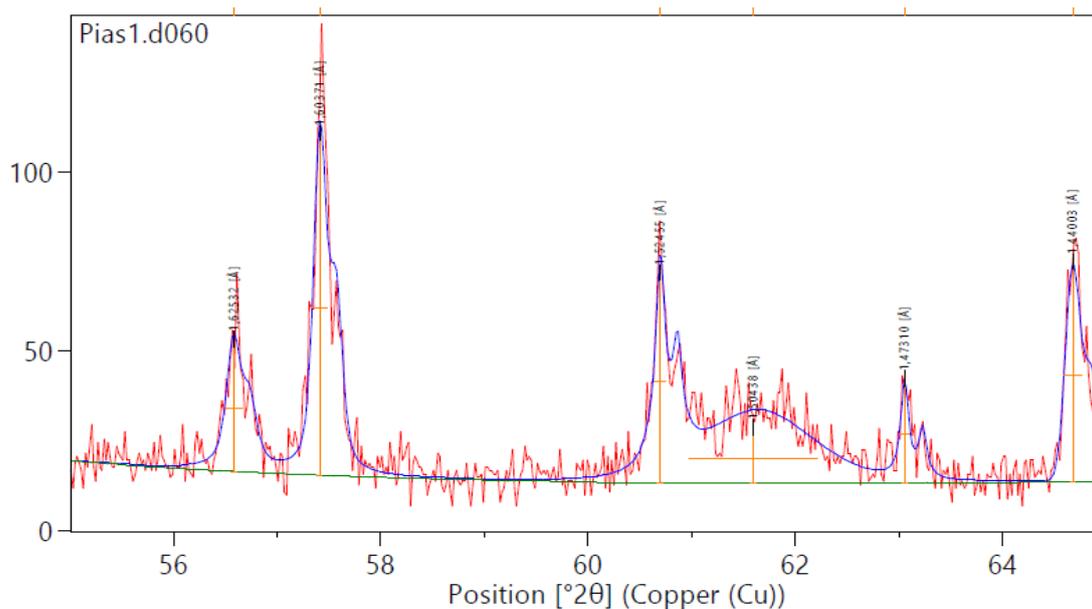


Figura 48 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 1.

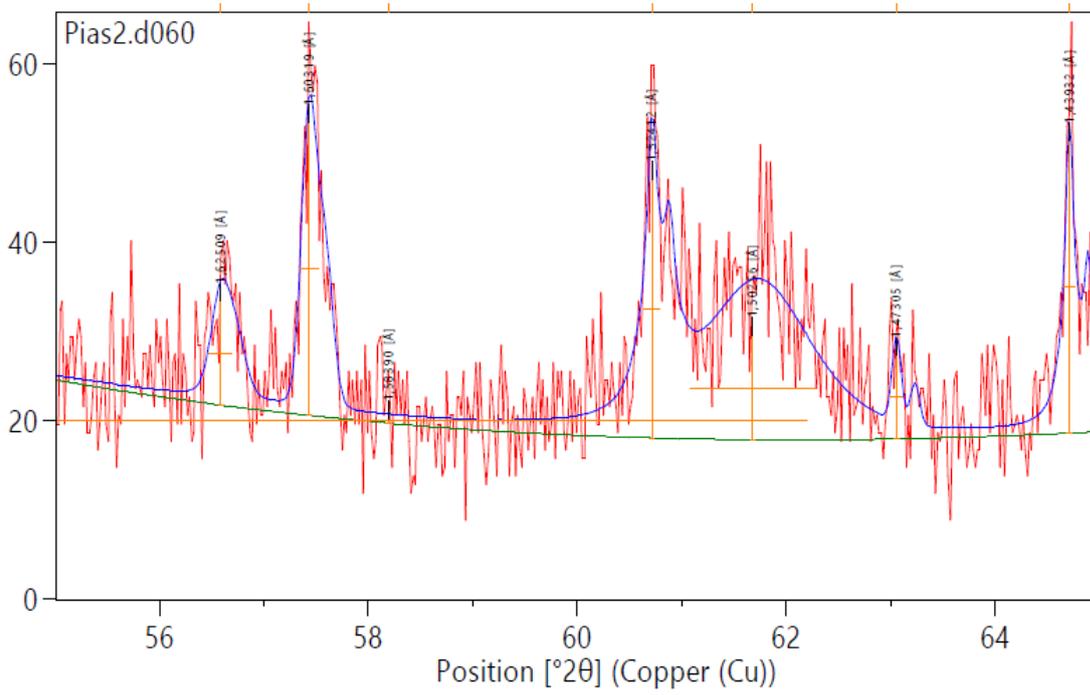


Figura 49 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 2

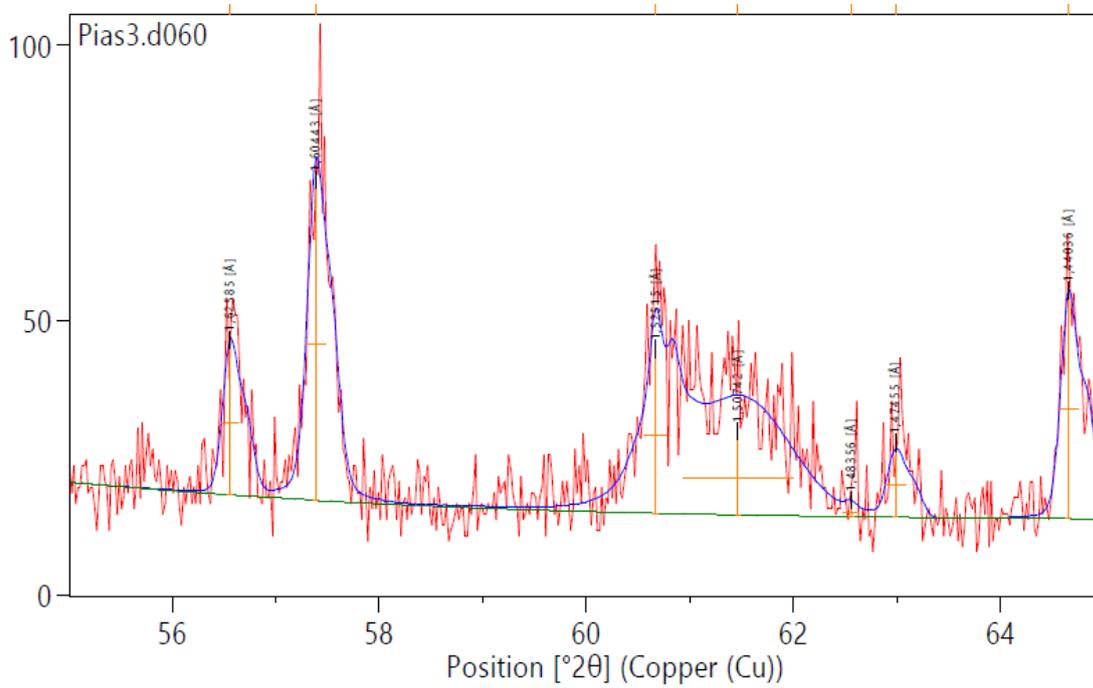


Figura 50 - Difractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 3.

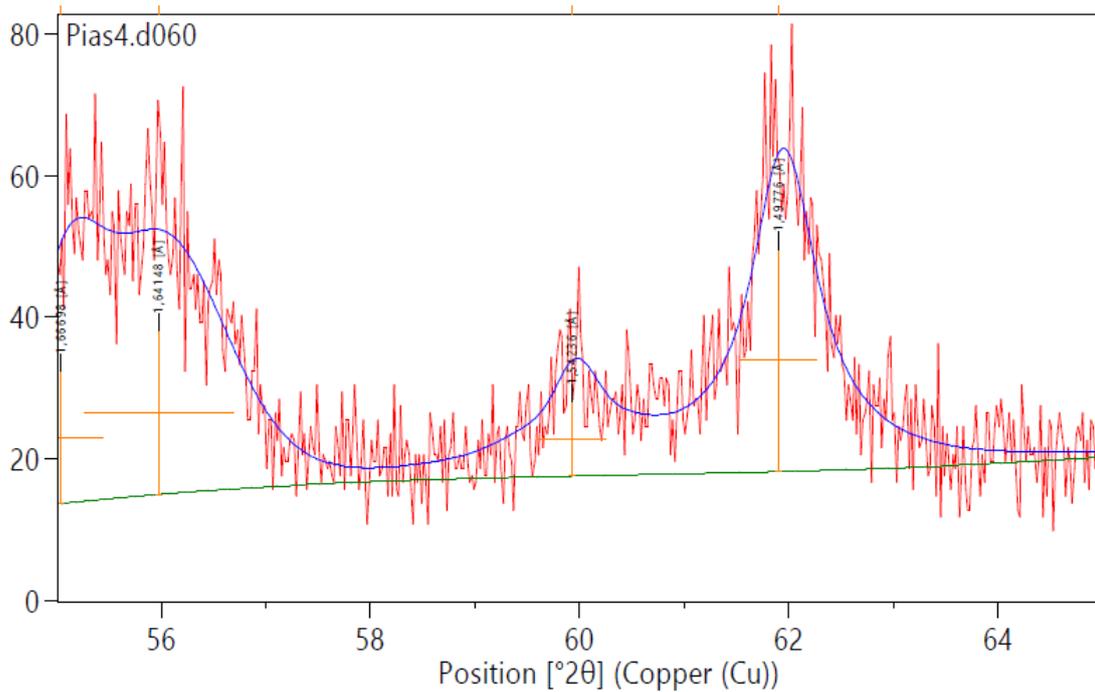


Figura 51 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra PMF.

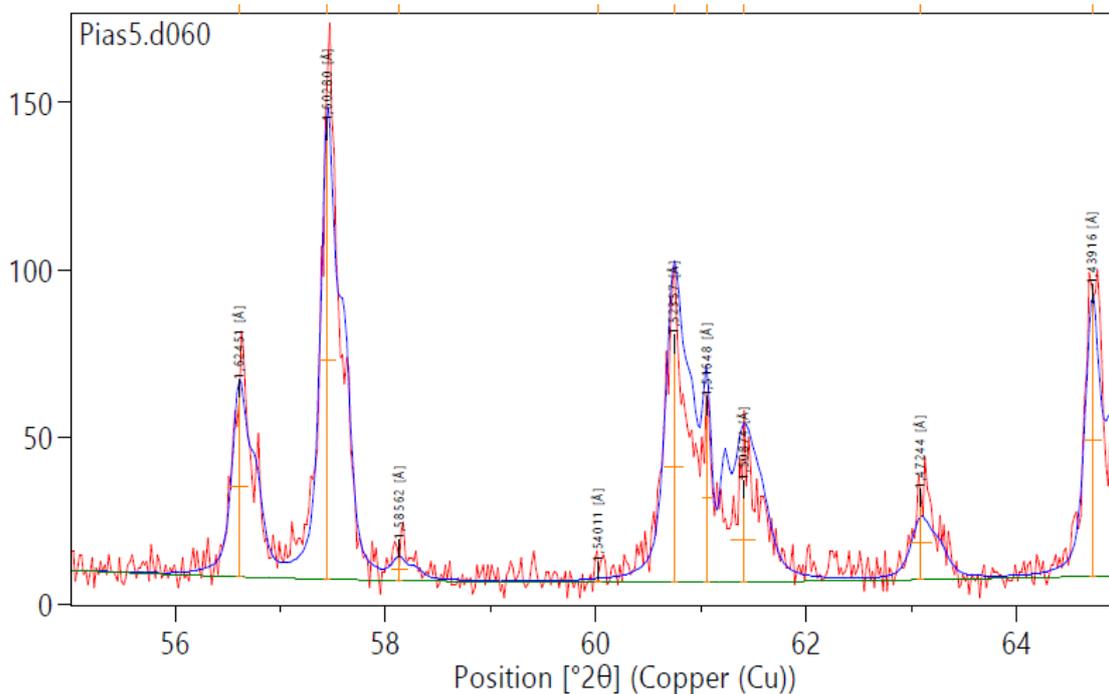


Figura 52 - Diffractograma obtido na fração em pó da amostra Pias 5.

Ao analisar as figuras verifica-se a presença das duas estruturas nos minerais argilosos: dioctaédricas e trioctaédricas. As amostras Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 apresentam picos de maior intensidade de 1,52 (Å), que corresponde à predominância da estrutura trioctaédrica ainda que exista o pico correspondente à estrutura dioctaédrica (1,49(Å)), embora em menor

quantidade. Por outro lado, a amostra PMF apresenta uma dominância da estrutura dioctaédrica, sendo o pico de maior intensidade de 1,49(Å). Tal como as outras amostras, PMF exibe um segundo pico de menor intensidade, neste caso, correspondente à estrutura trioctaédrica (1,54(Å)).

Resumidamente, à exceção da amostra PMF que é essencialmente dioctaédrica, isto é, possui uma composição aluminosa (Al^{3+}), as restantes Pias detêm de uma composição mais ferromagnésiana (Fe^{2+}/Mg^{2+}).

5.3.6.2. Agregados orientados

A análise dos DRX dos agregados orientados (Anexo 2) é a técnica mais adequada para a identificação da fração argilosa. Para além da forma natural, a amostra foi também sujeita ao tratamento com glicerol e aquecimento até aos 500 °C. Estes tratamentos permitem distinguir os minerais argilosos, uma vez que apresentam comportamentos diferentes face ao glicerol e à temperatura.

A identificação dos minerais argilosos é realizada de acordo com a posição dos picos nos difractogramas e podem citar-se valores como referência expressos na tabela 18 (Albers et al., 2002).

Tabela 18 - Valores de referência dos picos dos minerais argilosos.

Minerais	Amostra Natural	Amostra Glicolada	Amostra a 500 °C
Caulinite	7	7	-
Ilite	10	10	10
Esmectite	14	17	10

A análise semiquantitativa dos resultados obtidos (%) por DRX encontra-se expressa na tabela 19.

Tabela 19 - Composição dos minerais argilosos nas amostras em estudo.

Minerais	Esmectite	Ilite	Esmectite+Caulinite
Beja 3	12	66	22
Beja 21	41	-	59
Beja 40	68	-	32
Pias 1	86	14	-
Pias 2	73	27	-
Pias 3	86	14	-
PMF	16	74	10
Pias 5	12	88	-

Com base na análise semiquantitativa dos DRX das frações < 2 µm foi possível identificar três fases minerais: esmectite, ilite e caulinite. A amostra Beja 3 e PMF são as únicas que detêm as três fases minerais sendo que a ilite é a que sobressai em termos de concentração (Beja 3 – 66 %; PMF - 74%); Beja 21 e Beja 40 são constituídas por esmectite (41% e 68%, respetivamente) e pelo

interesterificado esmectite-caulinite (59% e 32%, respetivamente). Em relação às restantes amostras de Pias, estas são constituídas, maioritariamente, por esmectite (Pias 1 – 86%, Pias 2 – 73% e Pias 3 – 86%), sendo que a composição excedente se baseia em ilite que varia entre 14% a 27%. Por fim, Pias 5 é praticamente constituída por ilite, sendo a amostra, das oito estudadas, a que detém o teor mais elevado deste mineral argiloso (88%).

É importante salientar a presença, residual, de clorite na amostra PMF, detetada a partir da análise dos difratogramas dos agregados orientados ao natural e aquecida da mesma amostra (Anexo 2). É possível que a presença deste mineral argiloso se encontre associada com a presença de xisto alterado, o que significa a presença de duas litologias diferenciadas no local de amostragem: rochas básicas (gabros) e xistos.

5.4. Análise tecnológica

5.4.1. Limites de consistência

Os resultados obtidos após o cálculo dos limites de liquidez e consistência permitem estabelecer a relação em teor de água (%) com a profundidade de penetração do cone na amostra e encontram-se apresentados na tabela 20.

Tabela 20 - Dados dos limites de liquidez e consistência e índice de plasticidade.

Minerais	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Beja 3	52	33	19
Beja 21	53	28	25
Beja 40	45	23	22
Pias 1	43	33	10
Pias 2	41	28	13
Pias 3	36	20	16
PMF	54	34	20
Pias 5	49	33	16

Como se pode verificar da análise dos resultados, de uma forma geral, é possível considerar as amostras como muito plásticas ($IP > 15$). Isto porque, o índice de plasticidade varia entre 16% (Pias 3) e 25% (Beja 21), à exceção da Pias 1 e Pias 2 que são as únicas que apresentam valores de plasticidade média: 10% e 13% respetivamente.

5.4.2. Abrasividade

A tabela 21 apresenta os resultados obtidos nos testes de abrasividade em relação ao desgaste ocorrido nas redes de cobre (g) e índice de abrasividade correspondente para cada amostra:

Tabela 21 - Dados obtidos através da determinação da abrasividade.

Minerais	Abrasão (g)	Índice de abrasividade (g/m ²)
Beja 3	0,20	662
Beja 21	0,06	197
Beja 40	0,08	263
Pias 1	0,10	338
Pias 2	0,10	329
Pias 3	0,09	310
PMF	0,19	608
Pias 5	0,11	347

Os resultados mostram que, após a realização dos ensaios, a rede de cobre foi desgastada em todas as amostras, o que significa que o material em estudo é abrasivo. A amostra Beja 3 e PMF são aquelas com maior índice de abrasividade (662 g/m² e 608 g/m², respetivamente). Esta característica está relacionada com a composição mineralógica, essencialmente, na presença de minerais abrasivos, nomeadamente o quartzo.

5.4.3. Tempo de arrefecimento

Na figura 53 estão representadas as curvas de arrefecimento correspondentes às oito amostras estudadas, depois de terem sido aquecidas a 60 °C e arrefecidas à temperatura ambiente ao longo de um determinado tempo.

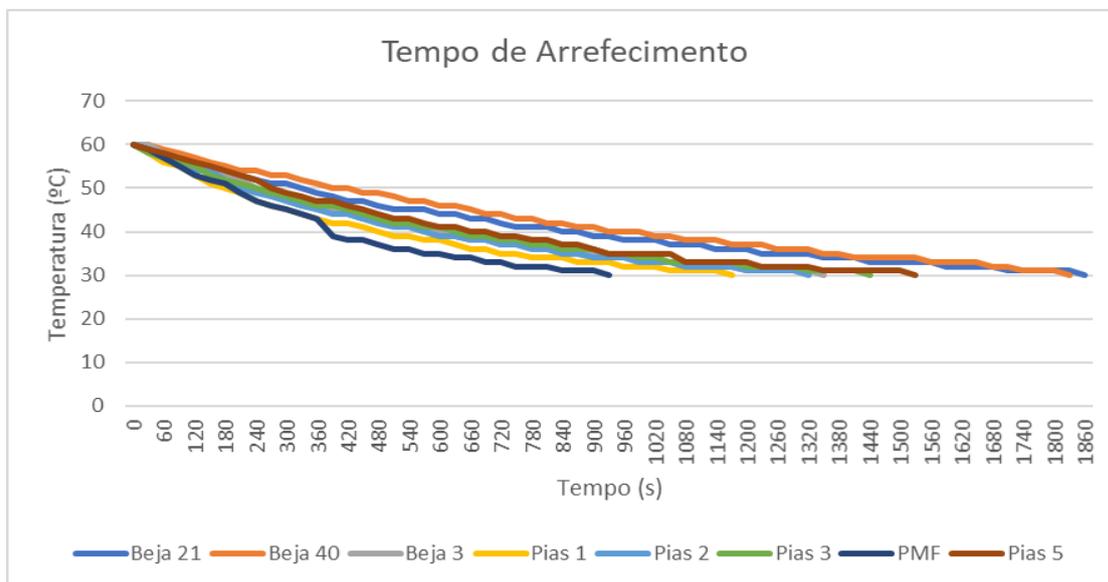


Figura 53 - Tempo de arrefecimento das amostras em estudo.

Da análise da figura 53 podemos concluir que Beja 21 e Beja 40 são as amostras que necessitam de maior tempo para arrefecer até uma temperatura de 30 °C (Beja 21 – 31 min.; Beja 40 – 30.5 min.), sensivelmente, 1º C/min. As amostras Pias 5, Pias 3, Beja 3 e Pias 2 possuem tempos de

arrefecimento entre os 20 e os 25 min. (Pias 5 – 25.5 min.; Pias 3 – 24 min. Beja 3 – 22.5 min; Pias 2 – 22 min.). As restantes amostras, não excedem um tempo de arrefecimento acima dos 20 min.

5.4.4. Calor específico

Os resultados obtidos do cálculo do calor específico (J/g °C) estão expressos na tabela 22.

Tabela 22 - Valores obtidos através do cálculo do calor específico.

Amostra	Calor específico (J/g °C)
Beja 3	1,26
Beja 21	0,98
Beja 40	1,06
Pias 1	1,50
Pias 2	1,51
Pias 3	1,18
PMF	1,21
Pias 5	1,33

A análise DSC revela a quantidade de calor recomendável para que 1 g de amostra aumente a sua temperatura a 1 °C. Esta característica é importante na avaliação do consumo de energia fundamental para o aquecimento das amostras em estudo. Os valores do calor específico das amostras são muito idênticos entre si, sendo que variam entre 0,98 J/g °C (Beja 21) e 1,51 J/g °C (Pias 2). O calor específico está diretamente relacionado com as particularidades térmicas da amostra em estudo.

5.4.5. Expansibilidade

A variação de volume na presença de água é um dos problemas mais comuns nas argilas. De maneira a estudar o seu comportamento foram realizados ensaios de expansibilidade em cada amostra na fração < 63 µm e os dados, expresso em percentagem (%), encontram-se na tabela 23.

Tabela 23 - Valores obtidos da expansibilidade através do cálculo do calor específico (valores em %).

Amostra	Expansibilidade (%)
Beja 3	23
Beja 21	43
Beja 40	40
Pias 1	16
Pias 2	17
Pias 3	12
PMF	33
Pias 5	5

Os dados mostram que a amostra mais expansiva é a Beja 21, seguida da Beja 40 e da PMF (43%, 40% e 33%, respetivamente). As restantes amostras possuem uma expansibilidade que varia,

aproximadamente, entre 10 e 20% à exceção da Pias 5 que tem uma expansibilidade bastante baixa (5%). Estes valores estão diretamente relacionados com a composição mineralógica, particularmente devido à presença de minerais argilosos.

5.4.6. Absorção de óleo

A absorção de óleo é uma das principais características dos materiais argilosos para a sua aplicação em peloterapia. Quanto melhor for esta percentagem de absorção, mais eficaz se torna o produto quer para fins terapêuticos quer em cosmética porque maior será a capacidade desse material de absorver, por exemplo, a oleosidade capilar e/ou facial (Valenzuela et al., 2009). As percentagens (%) de absorção estão expressas na tabela 24.

Tabela 24 - Dados obtidos do cálculo de óleo absorvido pelas amostras (valores em %).

Amostra	Óleo absorvido (g)	%
Beja 3	3,20	21
Beja 21	4,52	30
Beja 40	5,77	38
Pias 1	4,74	33
Pias 2	4,84	33
Pias 3	6,31	42
PMF	3,33	22
Pias 5	2,83	19

As percentagens obtidas após a absorção de óleo nas amostras, em que se recorreu ao óleo de linhaça, revelam valores não muito distintos entre si. Os dados variam entre 22% (Beja 21) e 42% (Pias 5). É possível verificar que as amostras de Pias revelam, ligeiramente, uma melhor capacidade de absorção em relação às amostras de Beja. Este fator poderá estar relacionado com a composição mineralógica das amostras, principalmente, devido às características dos minerais argilosos presentes em cada um dos materiais.

5.4.7. Viscosidade

O viscosímetro HAAKE™ Viscotester™ iQ Rheometers foi empregue neste estudo para avaliar a viscosidade das amostras em estudo. Como foi possível obter os dados em formato Excel, procedeu-se à apresentação dos resultados de forma gráfica de modo a permitir uma leitura mais fácil dos resultados (Figura 54 e Anexo 3).

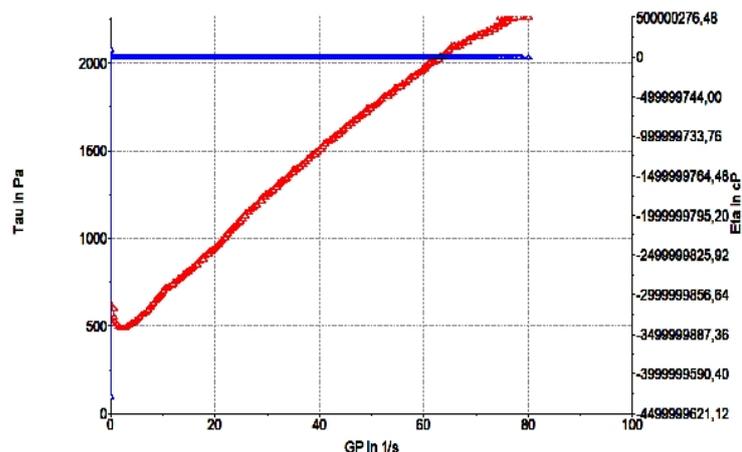


Figura 54 - Representação gráfica que relaciona os valores da viscosidade com rotações por minuto.

Os dados obtidos através da análise dos gráficos são disponibilizados em centipoise (cP), que equivale a um milipascal por segundo (mPa.s). Os dados obtidos neste estudo foram convertidos para pascal segundo (Pa.s) já que se trata da unidade do sistema internacional. Os valores da viscosidade (η) encontram-se expressos em relação às rotações por minuto (rpm) (Tabela 25):

Tabela 25 - Dados obtidos através dos ensaios de viscosidade.

Amostra	10 rpm	30 rpm	50 rpm	70 rpm
Beja 3	75 Pa.s	52 Pa.s	40 Pa.s	-
Beja 21	68 Pa.s	41 Pa.s	35 Pa.s	30 Pa.s
Beja 40	100 Pa.s	70 Pa.s	-	-
Pias 1	15 Pa.s	9 Pa.s	8 Pa.s	7 Pa.s
Pias 2	20 Pa.s	11 Pa.s	9 Pa.s	-
Pias 3	25 Pa.s	16 Pa.s	15 Pa.s	-
PMF	46 Pa.s	21 Pa.s	16 Pa.s	15 Pa.s
Pias 5	52 Pa.s	48 Pa.s	38 Pa.s	-

Através da visualização da tabela e com auxílio aos gráficos (Anexo 3) verificamos uma característica idêntica em todas as amostras que se trata da diminuição da viscosidade consoante o aumento das rotações por minuto, ou seja, quanto menor a viscosidade, mais fluido se torna o material. As amostras de Beja são as que possuem maiores valores de viscosidade quando se trata de 10 rotações por minuto (Beja 3 – 75 Pa.s; Beja 21 - 68 Pa.s; Beja 40 – 100 Pa.s). Por outro lado, as amostras Pias 1, Pias 2 e Pias 3 são as que apresentam valores mais reduzidos (Pias 1 – 15 Pa.s; Pias 2 – 20 Pa.s; Pias 3 – 25 Pa.s) e, por conseguinte, são aquelas que estabilizam mais rapidamente, por volta das 30 rotações por minuto. De acordo com Baruah et al. (2013) os fatores que controlam as viscosidades de um material são, principalmente, os tamanhos das partículas dos materiais argilosos.

5.5. Síntese interpretativa dos resultados

Os resultados obtidos nos ensaios efetuados nas oito amostras de solos residuais: Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF, Pias 5. Nesta síntese pretende-se discutir os resultados, isto porque as características e as composições das amostras influenciam os dados finais dos ensaios.

5.5.1. Análise granulométrica

Os resultados obtidos através da análise granulométrica, quer por peneiração quer por sedimentação (Lei de Stokes), e ainda com auxílio ao Sedigraph, permitiu distinguir e determinar as percentagens das diferentes classes texturais nas amostras estudadas. Esses parâmetros granulométricos estão descritos na tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros granulométricos das amostras em estudo.

Amostra	% Argila (< 2 µm)	% Silte (2 - 63 µm)	% Areia (> 63 µm)
Beja 3	49	25	26
Beja 21	62	8	30
Beja 40	20	27	53
Pias 1	15	42	43
Pias 2	10	50	40
Pias 3	6	48	46
PMF	5	12	83
Pias 5	12	29	59

As figuras 55 a 58 representam o triângulo de classificação textural dos solos sugerido pela especificação LNEC E219 (Galhano, 1999).

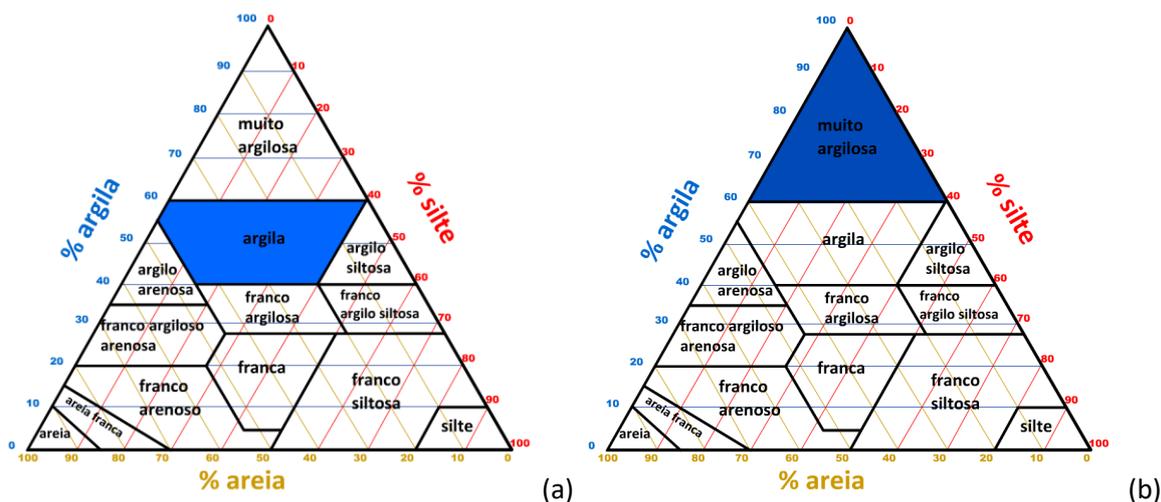


Figura 55 - Textura granulométrica da Beja 3 (a) e Beja 21 (b).

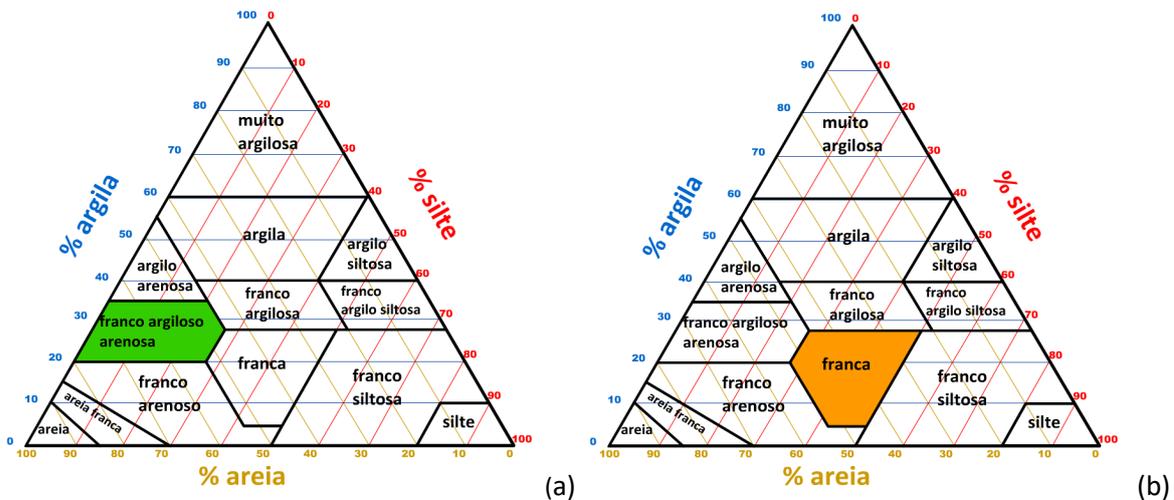


Figura 56 - Textura granulométrica da Beja 40 (a) e Pias 1 (b).

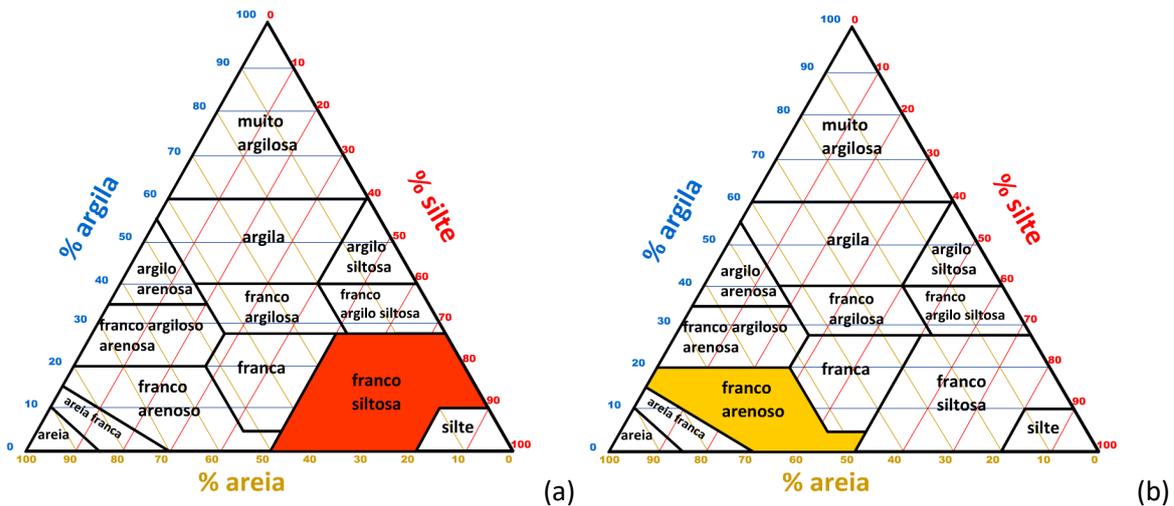


Figura 57 - Textura granulométrica da Pias 2 (a) e Pias 3 (b).

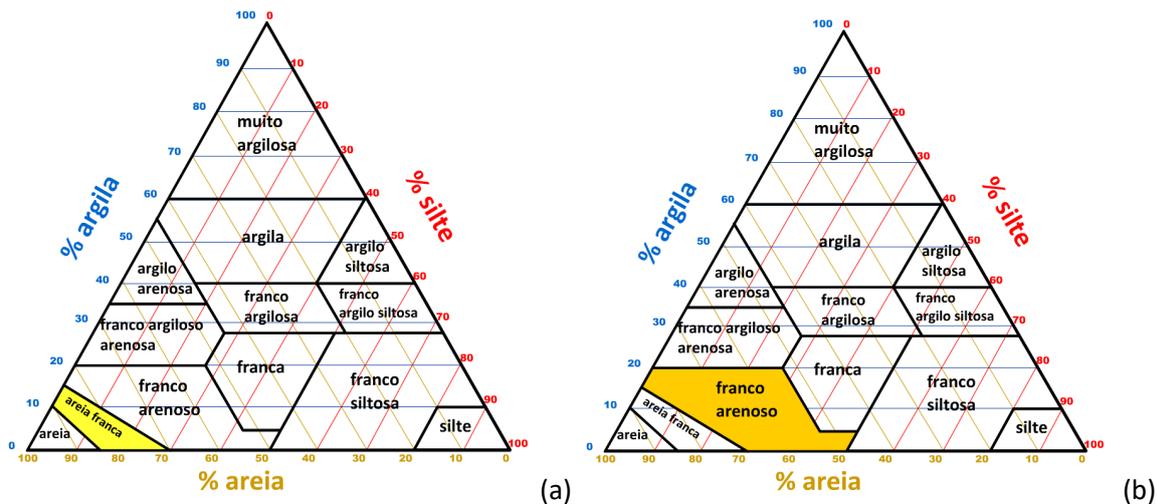


Figura 58 - Textura granulométrica da PMF (a) e Pias 5 (b).

Através da visualização dos triângulos texturais e da tabela 26 é possível concluir que as amostras de Beja são aquelas que detêm de uma granularidade mais fina. Dentro destas, Beja 3 e Beja 21 detêm concentrações de argila de 49% e 62%, respetivamente (Tabela 26). Por outro lado, as amostras de Pias não têm uma granularidade fina, sendo que a percentagem de areia varia entre 40% a 83%. Neste caso, a textura destas amostras, diversifica-se de franca siltosa (Pias 2), franca arenosa (Pias 3 e Pias 5) a areia branca (PMF). Estas características podem ser confirmadas através da comparação dos diagramas com as curvas granulométricas e os respetivos rendimentos das amostras.

5.5.2. Superfície específica

Com o intuito das amostras serem utilizadas em peloterapia o valor de superfície específica mais apropriado deve ser no mínimo 10 m²/g (Rebelo, 2011). Ao visualizar os resultados verifica-se que as amostras Pias 3 e Pias 5 são as únicas que não cumprem este requisito com valores abaixo de 10 m²/g (ambas com 7 m²/g) que correspondem a amostras com baixo teor de fração fina, dado este que se confirma através da curva granulométrica, dos triângulos de textura acima referidos e dos dados da tabela 26.

5.5.3. Análise físico-química

A seguinte tabela apresenta um resumo dos resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos realizados nas amostras em estudo (Tabela 27):

Tabela 27 - Dados dos parâmetros físico-químicos.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Matéria Orgânica (%)	CTC (meq/100g)
Beja 3	8,0	447	1	16
Beja 21	8,5	326	7	47
Beja 40	8,0	287	5	42
Pias 1	8,7	677	1	6
Pias 2	8,4	665	1	4
Pias 3	9,2	481	2	4
PMF	6,7	149	2	3
Pias 5	7,0	773	1	3

O pH da pele pode variar ligeiramente em diferentes partes do corpo, mas no geral encontra-se entre 4,7 e 5,8 (Klee et al., 2009), ou seja, a pele é ácida e atua como barreira protetora: neutraliza agressores, inibe o crescimento de bactérias, restaura e mantém o ambiente ácido ideal da pele. Pessoas com doenças de pele tendem a apresentar valores baixos de pH sendo por isso útil aplicar um produto com pH alcalino para estabilizar os níveis de pH da pele. Os resultados vão de acordo com Lou et al. (2015) que afirma que pH alcalinos correspondem a amostras mais ricas em esmectite. Em peloterapia os materiais argilosos não são aplicados diretamente na pele, no entanto os valores de pH destas amostras são aceitáveis para o efeito, isto porque, segundo Quintela et al., (2012), normalmente, as amostras aplicadas em usos farmacêuticos e cosméticos apresentam um pH superior a 6.

Os sais minerais são importantes para a saúde humana até porque não são produzidos pelo nosso organismo sendo obtidos, normalmente, através da alimentação. A condutividade é uma propriedade importante para determinar a quantidade de sais presentes em solução do solo. De acordo com Kachanoski et al. (1988), as argilas são capazes de conduzir eletricidade, mesmo sob baixos teores de água no solo. Os valores obtidos estão de acordo com os valores propostos para a condutividade das argilas (10 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Segundo Roussenq Neto (2007) "*Um solo, para ser considerado perfeito, precisa de ter na sua constituição: 45% de minerais, 25% de ar a ocupar os poros, 25% de água e 5% de matéria orgânica e microrganismos*". Tendo em atenção a afirmação referida, as percentagens de MO presentes nas amostras enquadram-se no que é pretendido.

Segundo Rebelo (2011), em termos de capacidade de troca catiónica, as amostras para serem utilizadas em peloterapia devem ter valores mínimos de 10 meq/100 g. Da análise da tabela 27 pode constatar-se que só três amostras (Beja 3, Beja 21 e Beja 40) apresentam valores de CTC superiores a 10 meq/100g que está associado à composição e à alta superfície específica dos minerais argilosos presentes nas amostras. A Beja 3, Beja 21 e Beja 40 possuem na sua composição mineralógica esmectite que se trata de um mineral argiloso que exhibe extensas

substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas como nas folhas octaédricas, sendo assim, os catiões são mais suscetíveis a trocas (Souza Santos, 1989). Ainda assim, das três amostras referidas, Beja 3, é a que possui o valor mais baixo (16,2 meq/100), isto porque, tal como sucede com restantes amostras que apresentam baixa capacidade de troca catiónica (Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5), existe a presença de ilite na sua composição mineralógica. Este mineral argiloso tem baixa capacidade de troca catiónica devido à presença de um número considerável de iões de potássio que impedem a entrada na estrutura de outros catiões.

5.5.4. Elementos maiores, menores e vestigiais

As concentrações (%) dos elementos químicos maiores mais representativos nas amostras, determinadas através de FRX, estão representados na tabela (Tabela 28):

Tabela 28 - Concentração (%) dos elementos maiores mais representativos.

Amostra	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Beja 3	1,2	23,5	48,4	3,7	1,5	9,4
Beja 21	3,3	21,0	51,1	0,3	5,2	8,9
Beja 40	5,0	17,0	48,6	0,4	7,8	10,1
Pias 1	1,0	4,1	12,1	0,5	46,3	1,0
Pias 2	1,1	4,6	12,3	0,5	44,3	1,0
Pias 3	0,7	2,1	7,0	0,3	52,0	1,0
PMF	0,9	26,7	54,7	6,0	0,5	1,1
Pias 5	0,7	2,7	8,8	0,3	48,4	1,0

As amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF são ricas em SiO₂ (+/- 50,0%), ou seja, é possível concluir que estas amostras possuem uma composição siliclástica. Esta concentração de SiO₂ estará relacionada com a presença de quartzo e filossilicatos. Para além disso, os elevados teores de Al₂O₃ (17,0% a 26,7%), principalmente nas amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF significam um predomínio de filossilicatos hidratados. O elevado teor de alumínio também pode indicar a presença de caulinite enquanto os teores de magnésio, cálcio e ferro podem se traduzir na presença de esmectite. Particularmente, no caso da amostragem feita em Beja, existe uma grande presença de Fe₂O₃ nas três amostras (9,4%; 8,8% e 10,1%, respetivamente), que tende a ser mais elevado em amostras de tom avermelhado e sugere também a presença de óxidos e hidróxidos de ferro como hematite e magnetite-maghemite. De salientar a presença minimamente significativa de TiO₂ nas amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e Pias 5 que está relacionado à presença de anatase, com algum contributo da caulinite, isto porque, ambos os minerais têm propensão para incorporar este elemento.

Por outro lado, nas restantes amostras (Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5), o elemento mais abundante é o óxido cálcio (CaO) com teores perto de 50%, logo, podemos considerar que estas são amostras

com composição carbonatada. A presença de SiO₂ e Al₂O₃, embora em teores inferiores, comparativamente com as amostras de Beja, podem significar a presença de quartzo e filossilicatos em concentrações mais baixas. Ainda na amostragem realizadas em Pias, as concentrações de MgO são relativamente baixas (0,7% - 1,0%) o que sugere a ausência de dolomites.

Segundo a Farmacopeia Portuguesa, é necessário um conjunto de normas e métodos para garantir a qualidade dos medicamentos no uso de fármacos, matérias-primas e outras substâncias para o uso curativo. Com base nos documentos: *Health*, Canadá (2012) e *European Medicines Agency* – EMEA (2008), são estabelecidos certos parâmetros de concentração de elementos químicos que se encontram em qualquer substância. Para tal, dá-se importância a elementos nocivos para a saúde humana como: Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Tl e Pb.

As concentrações (em ppm) de alguns elementos químicos nocivos estão expostos na tabela abaixo (Tabela 29):

Tabela 29 - Concentrações (ppm) de alguns elementos nocivos.

Amostra	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Sb	Tl	Pb
L.A. (ppm)	25	25	5	25	3	3	5	0,8	10
Beja 3	QM	QM	25,2	66,3	28,9	16,3	nd	6,8	39,2
Beja 21	QM	QM	33,4	73,8	nd	nd	nd	nd	7,5
Beja 40	QM	QM	61,2	QM	nd	nd	nd	nd	68,0
Pias 1	10,7	16,6	nd	5,0	nd	nd	nd	3,7	28,5
Pias 2	5,8	37,8	5,3	5,3	35,4	35,4	nd	nd	44,9
Pias 3	8,0	14,0	5,2	5,0	33,7	33,7	6,9	4,1	39,7
PMF	19,5	13,7	nd	7,0	nd	nd	6,5	nd	28,7
Pias 5	18,9	26,6	7,0	5,6	QM	QM	5,7	44,8	16,2

L.A. – Limite aceitável; QM – quantidades maiores; nd – não detetado.

Dos elementos químicos referidos, só cobre, selénio, molibdénio e prata é que se encontram em concentrações aceitáveis em todas as amostras estudadas. À exceção dos elementos nocivos referidos, vanádio (V), crómio (Cr), corindo (Co), níquel (Ni), arsénio (As), cádmio (Cd), antimónio (Sb), tálio (Tl) e chumbo (Pb) encontram-se em concentrações acima dos limites aceitáveis propostos. Embora a presença acentuada de alguns elementos químicos nocivos nas amostras, é recomendável, por exemplo, como trabalho futuro, determinar a bioacessibilidade destes mesmos elementos de forma a perceber com que facilidade eles introduziam-se no organismo humano.

5.5.5. Análise mineralógica

A análise semiquantitativa dos resultados obtidos (%) por DRX dos agregados não orientados encontra-se expressa na seguinte tabela (Tabela 30).

Tabela 30 - Composição mineralógica das amostras em estudo.

Minerais	Beja 3	Beja 21	Beja 40	Pias 1	Pias 2	Pias 3	PMF	Pias 5
Anatase	4	-	-	-	-	-	-	-
Anidrite	-	4	2	-	-	-	-	-
Calcite	-	-	-	78	72	92	-	79
Feldspatos K	4	2	3	-	1	-	-	-
Filossilicatos	54	69	63	19	26	6	52	17
Hematite	residual		1	-	-	-	residual	
Magnetite/Maghemite	2	9	9	-	-	-	-	-
Opala C/CT	-	9	14	-	-	-	-	-
Plagioclases	3	2	2	1	-	-	-	-
Quartzo	33	4	3	3	1	1	45	4
Zeólitos	-	-	3	-	-	-	1	-

As amostras em estudo (Beja 3, Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3, PMF e Pias 5) podem ser divididas em dois grupos - o primeiro com uma dominância em filossilicatos – Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF – e o segundo grupo com uma dominância em calcite – Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5.

O primeiro grupo detém teores elevados de filossilicatos (54%, 69%, 63%, 52%, respetivamente) que representam o somatório dos minerais argilosos existentes nas amostras estudadas e são maioritariamente esmectite, ilite e caulinite. A presença de magnetite/maghemite e hematite nestas mesmas amostras é explicada pelos altos teores de Fe_2O_3 na sua composição química e também pelo tom avermelhado dessas mesmas amostras que propõem a presença de óxidos e hidróxidos de ferro. A existência de opala em duas amostras (Beja 21 – 9% e Beja 40 – 14%) deve-se à composição de quartzo em rochas ígneas. Adicionalmente, estão presentes minerais secundários/acessórios como feldspatos, plagióclases, carbonatos, sulfatos, óxidos com teores que variam entre 1% e 4%.

Em relação ao segundo grupo, é constituído praticamente por três minerais: calcite, quartzo e filossilicatos. As amostras Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 apresentam na sua composição mineralógica elevados teores de calcite (78%, 72%, 92% e 79%, respetivamente) o que corresponde a composições cálcicas que deram origem a solos residuais desta mesma composição. Os teores de filossilicatos não são muito elevados o que se traduz numa baixa composição de minerais argilosos que é comprovado pelo baixo teor de fração fina, referido na análise granulométrica.

A análise semiquantitativa dos resultados obtidos (%) por DRX dos agregados orientados encontra-se expressa na seguinte tabela (Tabela 31):

Tabela 31 - Composição dos minerais argilosos nas amostras em estudo.

Minerais	Esmectite	Ilite	Esmectite+Caulinite
Beja 3	12	66	22
Beja 21	41	-	59
Beja 40	68	-	32
Pias 1	86	14	-
Pias 2	73	27	-
Pias 3	86	14	-
PMF	16	74	10
Pias 5	12	88	-

Como referido na análise aos elementos maiores, o elevado teor de alumínio pode indicar a presença de caulinite enquanto os teores de magnésio, cálcio e ferro podem traduzir-se na presença de esmectite. Esta afirmação confirma-se porque as amostras com concentrações mais elevadas de Al_2O_3 possuem na sua composição mineralógica o interesterificado esmectite-caulinite (Beja 3 – 22%, Beja 21 – 59%, Beja 40 – 32%).

As ilites são minerais argilosos, normalmente, presentes em solos residuais calcários resultado da meteorização de silicatos, principalmente de feldspatos e isso comprova-se pela sua concentração nas amostras carbonatadas de Pias (Pias 1 – 14%; Pias 2 – 27%; Pias 3 – 14%; PMF – 82% e Pias 5 – 88%).

5.5.6. Análise tecnológica

A tabela (Tabela 32) apresenta um resumo dos resultados obtidos dos parâmetros tecnológicos realizados nas amostras em estudo:

Tabela 32 - Dados dos parâmetros tecnológicos.

Ensaio	IP (%)	IA (g/m ²)	Tempo Arrefecimento (min.)	Calor Específico (J/g °C)	Expansibilidade (%)	Absorção de Óleo (%)	Viscosidade (Pa.s) 10 rpm
Beja 3	19	662	22,5	1,26	23	21	75
Beja 21	25	197	31,0	0,98	43	30	68
Beja 40	22	263	30,5	1,06	40	38	100
Pias 1	10	338	19,5	1,50	16	33	15
Pias 2	13	329	22,0	1,51	17	33	20
Pias 3	16	310	24,0	1,18	12	42	25
PMF	20	608	15,5	1,21	33	22	46
Pias 5	16	347	25,5	1,33	5	19	52

Young et al. (2008) afirmou que “características das argilas como a sua consistência e plasticidade são pontos atrativos, já há muito tempo, para o consumidor”. As amostras que apresentam o melhor comportamento plástico são: Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF. Segundo Gomes (1988), superfícies específicas maiores proporcionam maior adsorção de moléculas de água e, portanto, maior índice de plasticidade. Facto que se confirma porque as amostras referidas são aquelas que possuem maiores superfícies específicas. Em fins terapêuticos, como a peloterapia, os pelóides devem ser suficientemente plásticos com o intuito de ser mais facilmente trabalháveis, com adequadas propriedades aderentes e de fácil remoção após o tratamento de pele (Karakaya et al., 2010).

As formulações exfoliantes no uso em peloterapia devem conter um componente abrasivo para contribuir numa melhor e mais eficaz limpeza de pele. De acordo com Quintela et al. (2012), alguns pelóides comerciais, usados em spas ou centros termais, apresentam um índice de abrasividade (IA) superior a 200 g/m². Amostras com elevado valor de índice de abrasividade, como o caso de Beja 3 e PMF (662 g/m² e 608 g/m², respetivamente) poderão ser usadas para fins farmacêuticos e/ou cosméticos. Por outro lado, valores razoáveis de IA, como Beja 21, Beja 40, Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5, serão utilizados em tratamento em que o produto é aplicado diretamente sobre a pele, visto tratar-se de produtos pouco abrasivos.

O tempo de arrefecimento é uma propriedade muito importante das argilas para a aplicação em tratamentos ligados à peloterapia. De acordo com Gomes et al. (2009), para que um tratamento seja eficaz, é necessário que o material usado conserve durante 20-30 minutos uma temperatura superior a 30 °C. Da análise dos resultados consta-se que as amostras Beja 21 e Beja 40 apresentam intervalo de tempo de arrefecimento ideais para serem utilizadas em terapias (Beja 21 – 31 min.; Beja 40 – 30.5 min.) Assim as amostras Beja 3, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 possuem tempos de arrefecimento em intervalos recomendados para sessões terapêuticas (Beja 3 – 22.5 min.; Pias 2 – 22 min; Pias 3 – 24 min.; Pias 5 – 25.5 min.). As restantes amostras não são recomendáveis porque o seu tempo de arrefecimento é inferior a 20 min.

Segundo Rebelo (2011), os valores devem exceder 0,5 J/g °C, e quanto mais elevado melhor para o fim pretendido, porque assim resulta numa menor necessidade de energia para aquecer o material que será aplicado. Os resultados permitem concluir que todas as amostras apresentam valores aceitáveis acima do mínimo exigido (0,98 a 1,51 J/g °C).

As amostras mais expansivas estão relacionadas com a presença de minerais argilosos expansivos como a esmectite (Bain, 2007). Os minerais do grupo da esmectite exibem uma propensão para fenómenos de expansibilidade intracristalina que tanto pode ser consequência da entrada de moléculas de água no interior das camadas estruturais, como da substituição dessa água intercalar por moléculas orgânicas. Por outro lado, as amostras com pouca expansibilidade (Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5) devem-se à composição mais carbonatada do material. Neste caso, confirma-se que as amostras mais expansivas (Beja 21, Beja 40) possuem maior teor em esmectite

enquanto as amostras menos expansivas (Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5) têm uma composição mineralógica mais carbonatada, nomeadamente, altos teores de calcite. Segundo Rebelo (2011), para utilização em peloterapia, os valores de expansibilidade devem ser no mínimo de 20%, portanto as amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF estão em condições para tal.

Quanto maior for a percentagem (%) de absorção de uma amostra melhor será esse material para aplicação em terapias ou cosmética porque melhor será a sua absorção da oleosidade da pele ou do cabelo (Valenzuela et al., 2009). Os resultados permitem afirmar que as amostras com maior absorção de óleo são Beja 40 (38%) e Pias 3 (42%). Estes valores vão de acordo com a composição mineralógica, especialmente, a presença de esmectite que proporciona à amostra uma maior capacidade de absorção devido à sua estrutura, tal como sucede na expansibilidade (Bain, 2007).

Estudos realizados com intuito de utilizarem pastas de lama/argila em peloterapia obtiveram resultados de viscosidade (η) equivalentes a 4 Pa.s (Yvon & Ferrand, 1996; Cara et al., 2000). Comparativamente aos resultados obtidos nas amostras em estudo, estas possuem valores muito superiores, sendo que os valores mais baixos são Pias 1, Pias 2 e Pias 3 (15 Pa.s; 20 Pa.s; 25 Pa.s, respetivamente). Segundo Baruah et al., (2013), os materiais com grande percentagem em partículas finas são aqueles que apresentam maiores valores de viscosidade e isso verifica-se, isto porque, as amostras de Beja são as que demonstram maiores percentagens em fração fina.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

Esta dissertação tem como principal objetivo caracterizar os solos residuais de Beja e se estes adequam-se à aplicação em peloterapia. Para tal, definiram-se parâmetros de forma a facilitar o processo para atingir o objetivo inicial pretendido: consultar dados relacionados com a aplicação de materiais argilosos em terapias e cosmética; amostrar solos residuais de Beja e Pias e caracterizá-los em relação às suas propriedades granulométricas, físico-químicas, mineralógicas e tecnológicas; e, por fim, relacionar os resultados obtidos com valores pré-estabelecidos em aplicações terapêuticas.

Os dados granulométricos revelam que, em relação à textura, as amostras variam de composições argilosas a areia franca, passando por franco siltosa e franco arenosa. Com o cálculo do rendimento (fração < 63 μm), verifica-se que as amostras Beja 3, Beja 21, Pias 2 e Pias 3 apresentam valores acima de 50 %, o que significa materiais mais rentáveis, em relação aos restantes, caso se pretenda usufruir da fração siltosa-argilosa.

Da análise dos dados físico-químicos conclui-se que os elementos maiores com teores mais elevados são: Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Fe_2O_3 . O elemento mais abundante nas amostras Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF é o óxido de sílica (SiO_2), ou seja, composição siliclástica, enquanto nas amostras Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 é o óxido de cálcio (CaO), o que se traduz numa composição carbonatada. Os dados dos elementos menores e vestigiais exibem as concentrações, em ppm, de certos elementos como é o caso dos nocivos para a saúde humana, tal como: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V. As amostras em estudo apresentam concentrações, acima do limite aceitável, de determinados elementos e, portanto, será necessário estudar a bioacessibilidade destes elementos como trabalho futuro.

Através da análise mineralógica concluímos que as amostras se dividem em duas composições distintas: um grupo com dominância em filossilicatos (Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF) e um outro grupo com dominância em calcite (Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5). Em relação à composição em minerais argilosos, é possível identificar três fases minerais: esmectite, ilite e caulinite. As amostras Beja 3 e PMF são as únicas constituídas pelas três fases de minerais; Beja 21 e Beja 40 possuem na sua composição esmectite e o interesterificado esmectite-caulinite; e as amostras de Pias são compostas por esmectite e ilite. Será importante acrescentar que através dos difratogramas da fração em pó das amostras, é possível identificar as estruturas dos minerais argilosos sendo que Beja 3, Beja 21, Beja 40 e PMF possuem estrutura dioctaédrica, ou seja, uma composição essencialmente aluminosa, e a Pias 1, Pias 2, Pias 3 e Pias 5 uma estrutura trioctaédrica, o que se traduz numa composição ferromagnésiana.

A tabela abaixo apresenta um resumo das características mais importantes das amostras para peloterapia e a sua adequação para aplicação. A tabela apresenta os seguintes ensaios: superfície específica, pH, condutividade, matéria orgânica, capacidade de troca catiónica, limites de

consistência (índice de plasticidade), abrasividade (índice de abrasividade), tempo de arrefecimento, calor específico, expansibilidade, absorção de óleo e viscosidade.

	Beja 3	Beja 21	Beja 40	Pias 1	Pias 2	Pias 3	PMF	Pias 5
Superfície Específica (>10 m ² /g)	+	+	+	+	+	-	+	+
pH (>6)	+	+	+	+	+	+	+	+
Condutividade (10 – 1000 μS/cm)	+	+	+	+	+	+	+	+
Matéria Orgânica (5%)	+	+	+	+	+	+	+	+
CTC (>10 meq/100)	+	+	+	-	-	-	-	-
IP (>15%)	+	+	+	-	-	+	+	+
IA (>200g/m ²)	+	+	+	+	+	+	+	+
Tempo de Arrefecimento (20-30min.)	+	+	+	-	+	+	-	+
Calor Específico (>0,5 J/g°C)	+	+	+	+	+	+	+	+
Expansibilidade (>20%)	+	+	+	-	-	-	+	-
Absorção de Óleo	+	+	+	+	+	+	+	+
Viscosidade (>4 Pa.s)	+	+	+	+	+	+	+	+

+ - valores aceitáveis; - - valores não aceitáveis.

Primeiramente, conclui-se que as amostras de Beja cumprem os requisitos e as suas características são adequadas para a aplicação em peloterapia, no entanto, devido à presença de alguns elementos nocivos, devem ser realizados estudos futuros nestes materiais. Por outro lado, as amostras recolhidas em Pias exibem algumas limitações, nomeadamente, na capacidade de troca catiónica, no índice de plasticidade e na expansibilidade. Estes fatores negativos estão diretamente relacionados com a composição mineralógica destas amostras que são constituídas por calcite e ilite. Solos com composições mais carbonatadas têm baixos valores de expansibilidade e plasticidade devido aos altos teores de calcite. Para além disso, a ilite possui baixa capacidade de troca catiónica devido à presença de um número considerável de iões de potássio que impedem a entrada na estrutura, não só de água e líquidos orgânicos, mas também de outros catiões.

Das oito amostras estudadas, as frações < 63 μm de Beja, especialmente, Beja 21 e Beja 40, são as que apresentam elevado potencial para o fim pretendido. Ainda assim, é recomendável estudos mais aprofundados para que se possa iniciar a sua aplicação em fins terapêuticos e cosméticos, como por exemplo:

- Análise micológica e bacteriológica – determinar se existe na argila condições de formação de colónias de fungos, assim como detetar a presença de bactérias coliformes e enterecocos;
- Avaliar a biodisponibilidade e bioacessibilidade dos elementos químicos nocivos presentes nas amostras;
- Estudar formas de melhorar certas propriedades tecnológicas;
- Possibilidade de reutilizar o pelóide após a sua utilização em tratamento;
- Forma de utilizar as frações $> 63 \mu\text{m}$ e $> 2 \text{mm}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albers, A.; Melchiades, F.; Machado, R.; Baldo, J. e Boschi, A. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Associação Brasileira de Cerâmica*, 48, 34-37. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008>.
- Alonso-Zarza, A. & Tanner, L. (2010). *Carbonates in Continental Settings - Geochemistry, Diagenesis and Applications, Developments in Sedimentology* 62. GB: Elsevier, 319.
- Andrade, A et al. (1992) – *Carta Geológica de Portugal na escala 1/200.000, Notícia explicativa da Folha 8*, Serviços Geológicos de Portugal, 91.
- Andrade, A. (1990) – Aspetos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências, Revista da Universidade de Aveiro*, 5, 91-118.
- Andrade, A. S. (1984). *Sobre a originalidade (ou talvez não) do maciço de Beja no sudoeste peninsular*. Mem Not. Universidade de Coimbra, 115-132.
- Bain, D.C. (2007) Soil clay minerals and their relevance to environmental change. *XXVII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía, MACLA*, 7, 59–59.
- Baruah B. et al. (2013) The effect of particle size of clay on the viscosity build up property of mixed metal hydroxides (MMH) in the low solid-drilling mud compositions. *Applied Clay Science*, 80–81:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.002>.
- Bastos, C.M.; Rocha, F.; Cerqueira, Â.; Terroso, D.; Sequeira, C. & Tilley, P. (2020). Assessment of Clayey Peloid Formulations Prior to Clinical Use in Equine Rehabilitation. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, (Group III), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijerph17103365>.
- Blight, G. E. (1997). Origin and formation of residual soils. In *Mechanics of Residual Soils*. Blight (Ed.), Rotterdam: Balkema. 1, 1-15.
- Bohn, H. L; Bem-Asher, J.; Tabbara, H.S. & Marwan, M. (1982). Theories and tests of electrical conductivity in soils. *Soil Science Society of American Journal*, Madison, 46, 1143-1146.
- Britschka, Z.; Teodoro, W.; Velosa, A. & Mello, S. (2007). The efficacy of Brazilian black mud treatment in chronic experimental arthritis. *Rheumatol International*, 28, 39-45. <https://doi.org/10.1007/s00296-007-0371-0>.
- Bueno, B. S.; Lima, D. C. & Minette, E. (1992) – Geotechnical Aspects of Viçosa Soils. *Proc. US/Brazil Geotechnical Workshop, on Applicability of Classical Soil Mechanics Principles to Structured Soils*, Belo Horizonte, Minas Gerais State, Brazil, 349-354.
- Cara, S. et al. (2000a). The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from sardinia deposits. *Applied Clay Science*, 16, 117-124. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00049-6).
- Cara, S. et al. (2000b). The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from sardinia. *Applied Clay Science*, 16, 125-132. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00050-2).
- Carretero, M. & Pozo, M., et al. (2010). Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in spanish spas. *Applied Clay Science*, 48, 506-515. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.016>

Carretero, M. & Pozo, M., et al. (2007). Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 36, 161-173. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.016>

Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Applied Clay Science*, 21, 155-163. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00085-0)

Carretero, M. I.; Gomes, C. & Tateo, F. (2006). *Handbook of Clay Science*, chapter Clays and Human Health. In Bergaya et al. (2006).

Carvalho, A. M. G. de. (2003). *Geologia Sedimentar: Sedimentogénese* (1.a ed., Vol. 1). Lisboa: Ancora Editora.

Carvalho, A. M. G. de. (2005). *Geologia Sedimentar: Sedimentologia* (1.a ed., Vol. 2). Lisboa: Ancora Editora.

Carvalho, A. M. G. de. (2006). *Geologia Sedimentar: Rochas Sedimentares* (1. a ed., Vol. 3). Lisboa: Ancora Editora.

Carvalho-Cardoso, J. V. (1965). Os Solos de Portugal: sua classificação, caracterização e génese; 1-A Sul do Rio Tejo. Lisboa: *Direção Geral dos Serviços Agrícolas*, 311.

Conde, L. & Andrade, A. (1974) – *Sur la faune meso et/ou neodevoniennes calcaires du Monte das Cortes, Odivelas (Massif de Beja)*. Mem. Not. Pub. Mus. Lab. Mineral. Geol. Uni. Coimbra, 78, 141-146.

Costa, C.; Fortes, A.; Rocha, F.; Cerqueira, A.; Santos, D. & Amaral, M. H. (2019). Characterization of Portuguese gypsums as raw materials for dermocosmetics. *Clay Minerals*, 277–281. <https://doi.org/10.1180/clm.2019.36>.

Dallmeyer, R.; Fonseca, P; Quesada, C. & Ribeiro, A. (1993) – $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral age constraints to the tectonothermal evolution of the Variscan Suture in SW Iberia, *Tectonophysics*, 222,177-194.

Dana, J.D. & Hurlbult JR. (1976). *Manual de Mineralogia, Livros Técnicos e Científicos Editora*, Rio de Janeiro. 2, 641.

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (2000). *Minerais Constituintes das rochas – Uma introdução* (Tradução: C. Macedo). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 367-396.

European Medicines Agency, (2008). Guideline on the Specification Limits for Residual Metal Catalysts for Metal Reagents. http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500003586.pdf.

Evcik, D.; Kavuncu, V.; Yeter, A. & Yigit, I., (2007). The efficacy of balneotherapy and mudpack therapy in patients with knee osteoarthritis. *Joint Bone Spine*, 74: 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.jbspin.2006.03.009>

Feio, M. (1952). A Evolução do Relevo do Baixo Alentejo e Algarve - Estudo de Geomorfologia. Alcobça: Instituto para a Alta Cultura, *Centro de Estudos Geográficos, Tipografia Alcobacense, Lda*, 186.

Fernandes, M. de M. (2012). *Mecânica dos Solos - Conceitos e Princípios Fundamentais* (3a edição). 463 p.

Fonseca, P. (1995) - *Estudo da sutura varisca no SW Ibérico nas regiões de Serpa-Beja-Torrão e Alvito-Viana do Alentejo*. Tese de Doutoramento, Dep. Geologia da FCUL, 325.

Finkelman, R. B.; Skinner, H.; Plumlee, G. & Bunnell, J. (2001). Medical Geology. *Geotimes November*, 20–23.

- Frölich, Annette (2008). Terra Sigillata: et lægemiddel gennem årtusinder. In: Dansk Medicinsk-historisk Selskab. *Dansk Medicinhistorisk Årbog*, 9- 20.
- Galhano, A. C. G. A. (1999). *Relações entre as Propriedades Geotécnicas, Mineralógicas e Geoquímicas das Argilas e Lodos da Região de Aveiro*. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 271.
- Gillott, J. E. (1987). *Clay in Engineering Geology - Developments in Geotechnical Engineering* (Vol. 41). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- Gomes, C.; Carretero, M. I.; Pozo, M.; Maraver, F.; Cantista, P., Armijo, F. & Delgado, R. (2013). Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*, 75–76, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.008>.
- Gomes, C. F. (1979). *Raios X no estudo de minerais*. Universidade de Aveiro, 216 pp.
- Gomes, C. F. (1988). *ARGILAS: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, C. F. (2002). *Argilas, aplicações na indústria*. Aveiro: O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda.
- Gomes, C. F., & Silva, J. B. P. (2006). *Os Minerais e a Saúde Humana: Benefícios e Riscos*. Multiponto. 158.
- Gomes, C. F., & Silva, J. B. P. (2007). Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science* 36, 4 – 21. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.006>.
- Gomes, C. F., et al. (2009) Characterization of clays used for medicinal purposes in the archipelago of Cape Verde. *Geochimical Brasiliensis*, 23. <https://geobrasiliensis.emnuvens.com.br/geobrasiliensis/article/view/313>.
- Guimarães, V. et al. (2016). Influence of pH, layer charge location and crystal thickness distribution of U(VI) sorption onto heterogeneous dioctahedral smectite. *Journal of Hazardous Materials*, 246–258. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.060>.
- Harben, B. P. W.; & Kuzvart, M. (1996). *Industrial Minerals: A Global Geology*. London: Ltd., Industrial Minerals information.
- Health, Canada (2009). Draft Guidance on Heavy Metal Impurities and Cosmetics. http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/legislation/consultation/_cosmet/metal-metiauxconsult-eng.php.
- Henriques, S. P. (2014). *Ensaios de beneficiação de “Bentonite” de Avis (Portugal) para aplicação em geologia médica*. Universidade de Aveiro. 112.
- Iborra, César Viseras & González, Pilar Cerezo (2008). *Aplicación de peloides y fangos termales. Técnicas y tecnologías em hidrologia médica e hidroterapia*. Madrid, 50, 141-146. <http://www.fcs.uner.edu.ar/libros/archivos/Termalismo/ebooks/>.
- Jesus, A.; Mateus, A.; Oliveira, V. & Munhá, J. (2003). Ore forming systems in the Layered Gabbroic Sequence of the Beja Igneous Complex (Ossa Morena Zone, Portugal), state of the art and future perspectives. *7th Biennial SGA Meeting - Mineral Exploration and Sustainable Development*. 591-594.
- Hunt, R. E. (2007). *Characteristics of Geological Materials and Formations*. New York: CRC Press -Taylor and Francis Group, 387.
- Kachanoski, R.G.; Gregorich, E.G.; Van Wesenbeeck, I.J. (1988). Estimating spatial variations of soil water content using noncontacting electromagnetic inductive methods. *Canadian Journal of Soil Science*, 68, 715-722.

Karakaya, M., Ç.; Karakaya, N.; Sariođlan, S. & Koral, M. (2010). Some properties of termal muds of some spas in Turkey. *Applied Clay Science*, 48, 531-537.

Klee, S. K.; Farwick, M. & Lersch, P. (2009). *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Triggered release of sensitive active ingredients upon response to the skin 's natural pH*. 338, 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.035>.

Klein, C.; Dana, J. Dwight & Dutrow, B. (2008). *The 23rd edition of the manual of mineral science (after James D.Dana)*. 23rd ed. New York: Wiley.

Lange, U.; Muller-Ladner, U. & Schmidt, K. (2006). Balneotherapy in rheumatic diseases-an overview of novel and known aspects. *Rheumatology International*, 26, 497-499. <https://doi.org/10.1007/s00296-005-0019-x>.

Legido, J.; Medina, C.; Mourelle, M.; Carretero, M. & Pozo, M. (2007). Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, 36, 148-160.

López-Galindo, Alberto & Viseras, César (2004). Pharmaceutical and cosmetic applications of clays. *Interface Science and Technology*, 1. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80044-9](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80044-9).

Lou, W.T. et al. (2015) Contrasting pH buffering patterns in neutral-alkaline soils along a 3600 km transect in northern China. *Biogeosciences*, 12, 7047–7056.

Ma, H.; Allen, H. E. & Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 35, 985-996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X)

Machado, P. et al. (2006.) Mapeamento da condutividade elétrica do solo e relação com os teores de argila de um Latossolo Vermelho sob plantio direto no Paraná. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. Brasília, 41, 1023-1.031. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2006000600019>.

Mache, J.R.; Signing, P.; Mbey, J.A.; Razafitianamaharavo, A.; Njopwouo, D. & Fagel, N. (2013) Mineralogical and physico-chemical characteristics of Cameroonian smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid. *Clay Miner* 50, 649–661.

Maraver, F. (2016). Pelóides. *Revista Fatores de Risco nº 41*, 39–46.

McBride, M.; Sauve, S.; Hendershot, W. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 48, 337-346.

Mineiro, A.J.C. (1978). *Mecânica dos Solos e Fundações, Vol. 2 – Origem e Classificação dos Solos*. Universidade Nova de Lisboa.

Menezes, Ricardo Fernando de (2005). De histórias de medicamentos, reações adversas e vigilância sanitária à farmacovigilância: o pioneirismo do centro de vigilância sanitária do estado de São Paulo – parte I. http://www.farmacia.ufrj.br/consumo/leituras/lm_sobravime4445_2005.pdf .

Molin, J.P.; Gimenez, L.M.; Pauletti, V.; Schmidhalter, U.; Hammer, J. (2005). Mensuração da condutividade elétrica do solo por indução e sua correlação com fatores de produção. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, 25, 420-426. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162005000200015>.

Molin, J.P. & Castro, C.N. (2008). Establishing management zones using soil electrical conductivity and other soil properties by the fuzzy clustering technique. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, 65, 567-573.

- Nash, D. J., & Smith, R. F. (1998). Multiple Calcrete Profiles in the Tabernas Basin, Southeast Spain: their origins and geomorphic implication. *Earth Surface Processes and Landforms*, 23, 1009-1029.
- Neubold, H. B.; Sennett, P.; Morris, H. H. (1982) – Abrasiveness of pigments and extenders. *Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal*, 90 –93.
- Neves, J. M. C. (1993). *Estabilização de solos com cal – Estudo e aplicações rodoviárias*. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa.
- Peralta, E. (2001). *Hidrogeologia e Modelação Estocástica da Contaminação por Nitratos do Aquífero Gabro-diorítico da Região de Beja*. Tese de Mestrado em Georrecursos (Hidrogeologia), Instituto Superior Técnico/Centro de GeoSistemas, Lisboa, 157.
- Pereira, Valdemiro B. (1993). Prospecção de bentonites: Referência aos trabalhos realizados e resultados obtidos. Estudos, Notas e Trabalhos. *I.G.M.*,35, 35-54.
- Poensin, D., Carpentier, P., Fechoz, C. & Gasparini, S. (2003). Effects of mud pack treatment on skin microcirculation. *Joint Bone Spine*, 70, 367-370.
- Quintela, A.; Costa, C.; Terroso, D. & Rocha, F. (2014). Abrasiveness index of dispersions of Portuguese clays using the Einlehner method: influence of clay parameters. *Clay minerals*, 27–34. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.1.03>
- Quintela, A.; Costa, C.; Terroso, D. & Rocha, F. (2014). Liquid limit determination of clayey material by Casagrande method, fall cone test and EBS parameter. *Materials Technology*, 29. <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000153>.
- Quintela, A., Terroso, D., Silva, E.F. & Rocha, F. (2012). Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Minerals*, 441–451. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.4.04>.
- Rautureau M. et al. (2017). *Clays and health: Properties and therapeutic uses*. 1–217. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-42884-0>.
- Radojevic, M. & Bashkin, V.N. (2006) Practical environmental analysis. Cambridge: *The Royal Society of Chemistry*, 1-43.
- Rebello, M., Ferreira, E., Rocha, F. (2015). Characterization of Portuguese thermo- mineral waters to be applied in peloids maturation. *Environmental Earth Sciences*, 73(6), 2843–2862. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3670-2>.
- Rebello, M.; Rocha, F. & Silva, E.F. (2010). Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. *Clay Minerals*, 229–240. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.2.229>.
- Rebello, M.; Viseras, C.; López-Galindo, A.; Rocha, F. & Ferreira, E. (2011). Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Applied Clay Science*, 52(3), 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.018>.
- Rebello, M.; Viseras, C.; López-Galindo, A.; Rocha, F. & Ferreira, E. (2011). Characterization of Portuguese geological materials to be used in medical hydrology. *Applied Clay Science*, 51(3), 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.029>.
- Reis, M.T. (2005). *Argilas / lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes*. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 140.

Rhoades, J. D. (1993). Electrical conductivity methods for measuring and mapping soil salinity. *Advances in Agronomy*, San Diego, 49, 232-242. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60795-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60795-6)

Rocha, F. & Silva, E. F. (2014). Journal of African Earth Sciences Geotourism, Medical Geology and local development: Cape Verde case study. *Journal of African Earth Sciences*, 99, 735–742. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.04.015>.

Rousseno Neto, Julio; Guchert, Jair Ary (2007). *Conservação e uso do solo*. Indaial: Ed. Grupo UNIASSEL VI. 23-27.

Santos, J. (1990) – *Petrologia do sector ocidental da Unidade de Odivelas (Maciço de Beja)*. Tese de Mestrado, Universidade. Aveiro, 226.

Santos, J.; Mata, J.; Gonçalves, F. & Munhá, J. (1987) - Contribuição para o conhecimento geológico-petrológico da região de Santa Susana: o Complexo Vulcano-Sedimentar da Toca da Moura. *Com. Serviços Geológicos de Portugal*, 73, 29-48.

Schnitzer, M. & Khan, S.U. (1972) Humic Substances in the Environment. *Marcel Dekker, Inc.*, New York. <https://doi.org/10.2134/jeq1974.00472425000300020024x>

Selinus, O., Finkelman, R. B., & Centeno, J. A. (2010). *Medical Geology: a regional synthesis*. Springer. 409. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

Silva, J. E.; Resck, D. V. S. (1997) Matéria orgânica do solo. In: Vargas, M. A. T.; Hungria, M (Ed.) *Biologia dos solos dos cerrados. Planaltina: Embrapa-CPAC*, 467-534.

Stevenson, J. (1982). Organic matter in soils: pools, distribution, transformations, and function. Em J. Stevenson, *Humus chemistry* (pp. 6-21). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Soares, S.M.; Silva, A.P.F. & Cardoso, C. (2014). Propriedades geotécnicas dos gabros do Complexo Ígneo de Beja: um contributo Gabbro geotechnical properties of Beja Igneous Complex: a contribution. Conferência: IX CNG/2ª CoGePLiP, Porto 2014.

Sousa, R.C.; Duarte, J. & Medeiros G.M. da S. (2013). *Geoterapia: Origens e Percorso Histórico*. Universidade do Sul de Santa Catarina.

Souza Santos, P. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo.

Terroso, D. (2005). Argilas / Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): *Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia*. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 161 p.

Tolomio, C.; Ceschi-Berrini, C.; Moschin, E. & Galzigna, L. (1999). Colonization by diatoms and antirheumatic activity of thermal mud. Cell biochemistry and function. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 17, 29-33.

Turner, A.P. (1994) The responses of plants to heavy metals. In *Toxic metal in soil-plant systems*. Ed: Sheila M. Ross Wiley Chicester, West Sussex, England: New York.

Valenzuela, M.; Cassarotte, A. et al. (2009). *Caracterização de argilas funcionais para cosméticos* – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

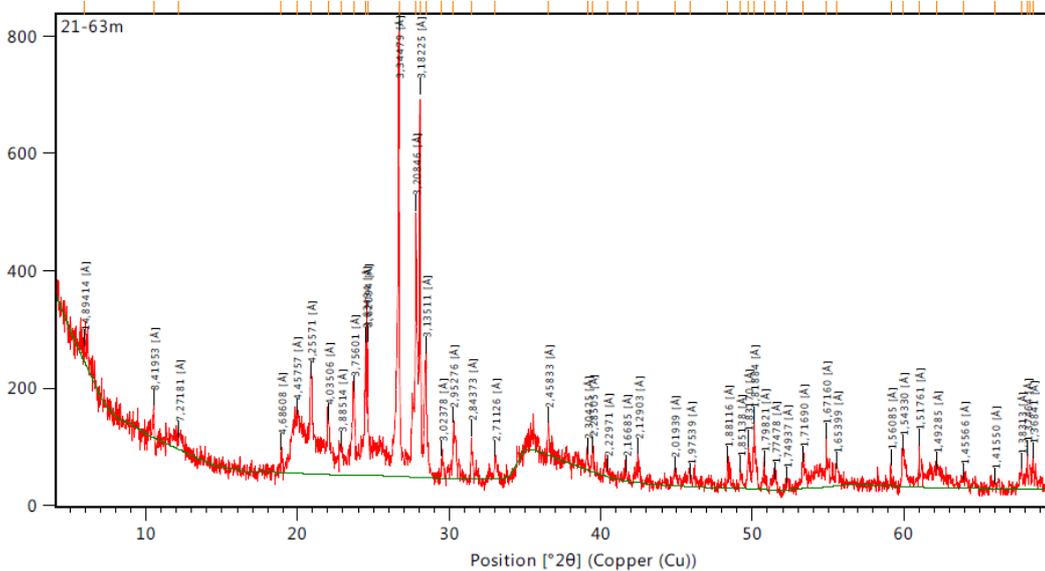
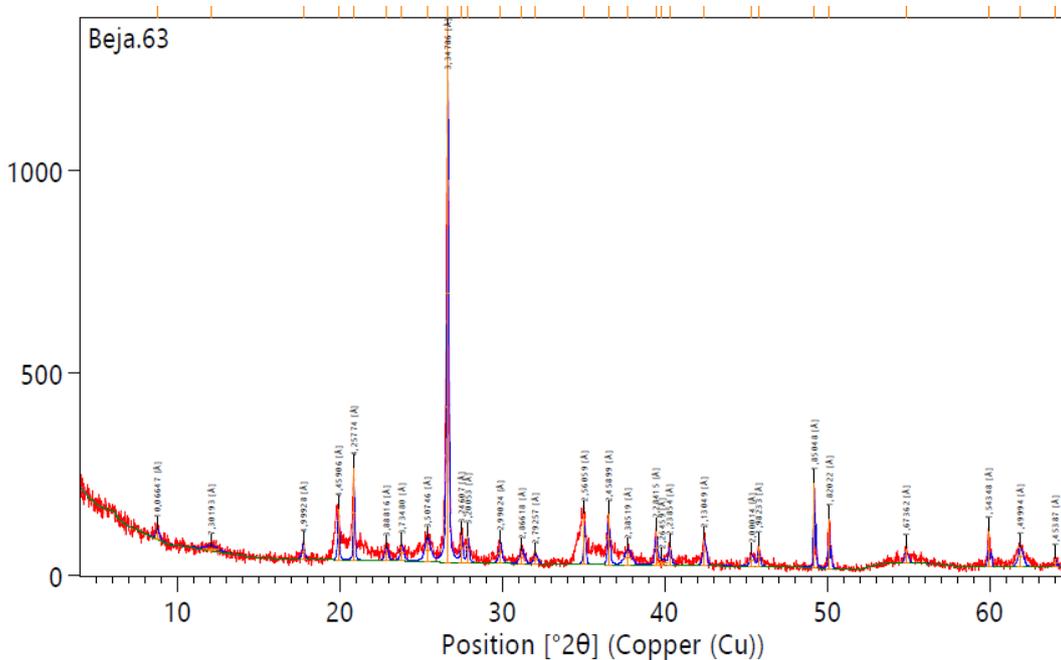
Van Reeuwijk, L. (2002). *Procedures for Soil Analysis*. 6th Edition, ISRIC, FAO, Wageningen.

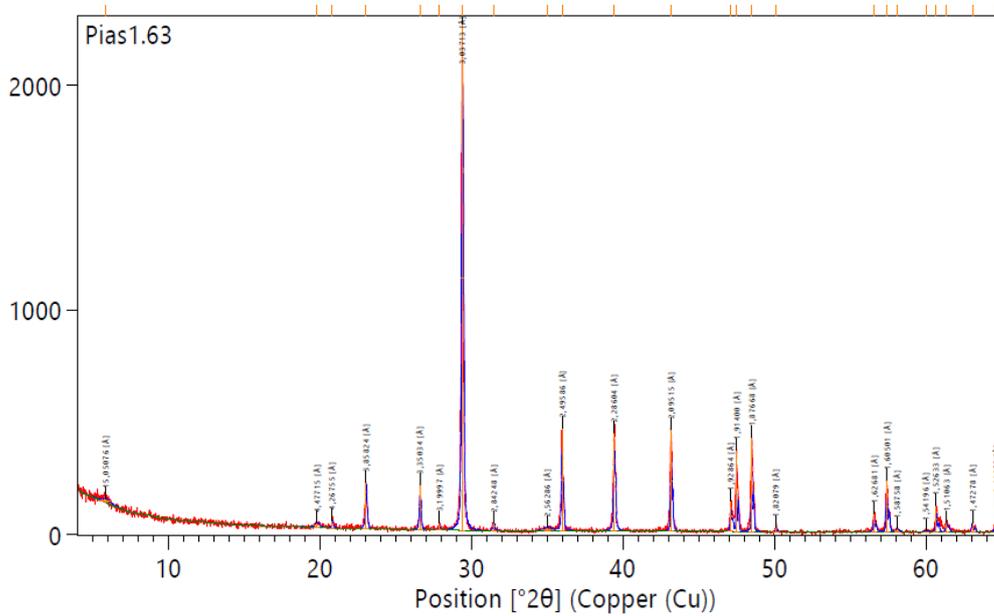
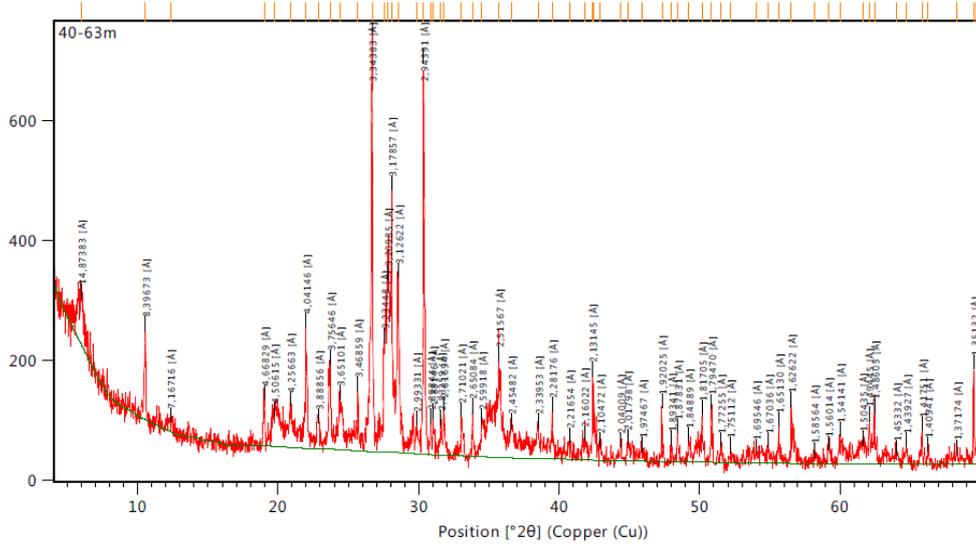
Vargas, M. (1974). Engineering Properties of Residual Soils from South-Central Region of Brazil. *2nd Int. Cong. Int. Assoc. Eng. Geol.*, São Paulo, Brazil, 1, 5.1-5.26.

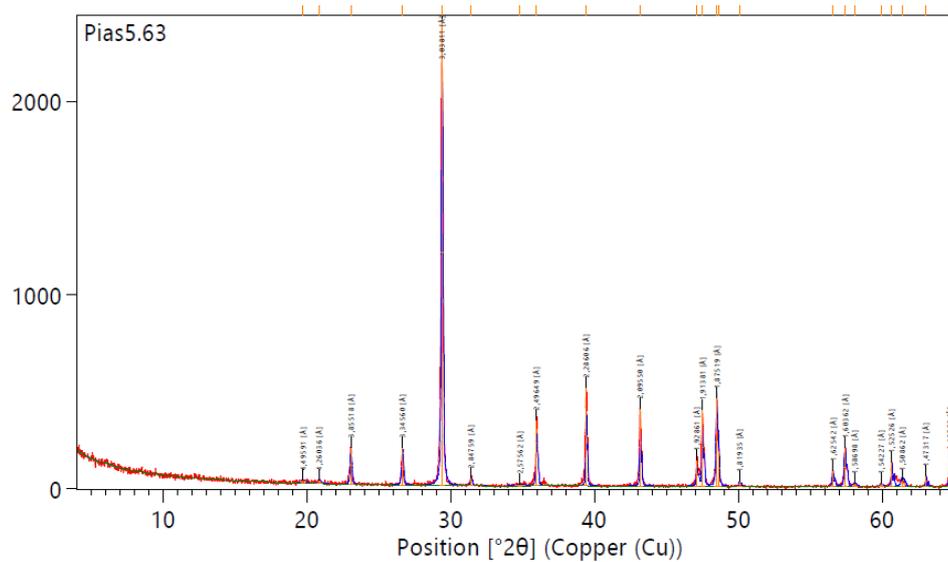
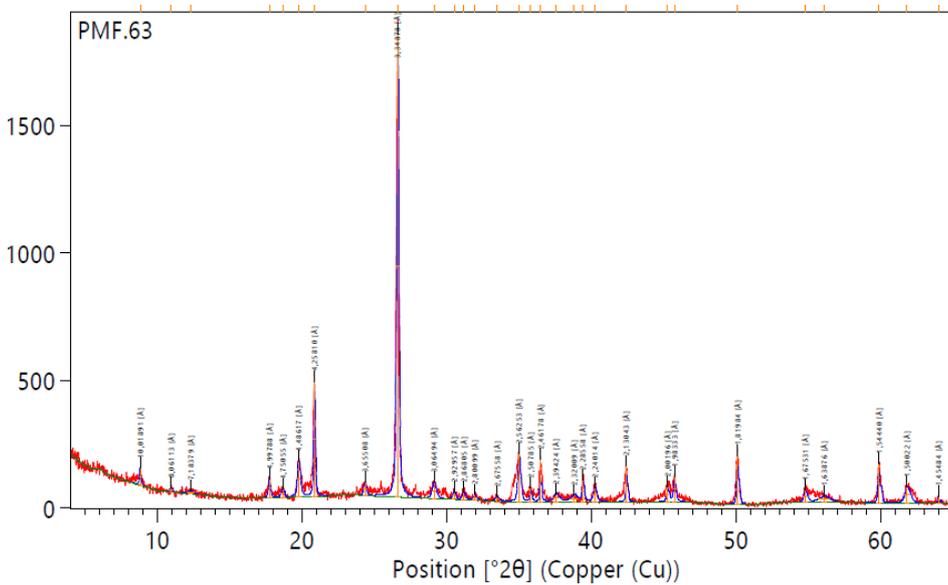
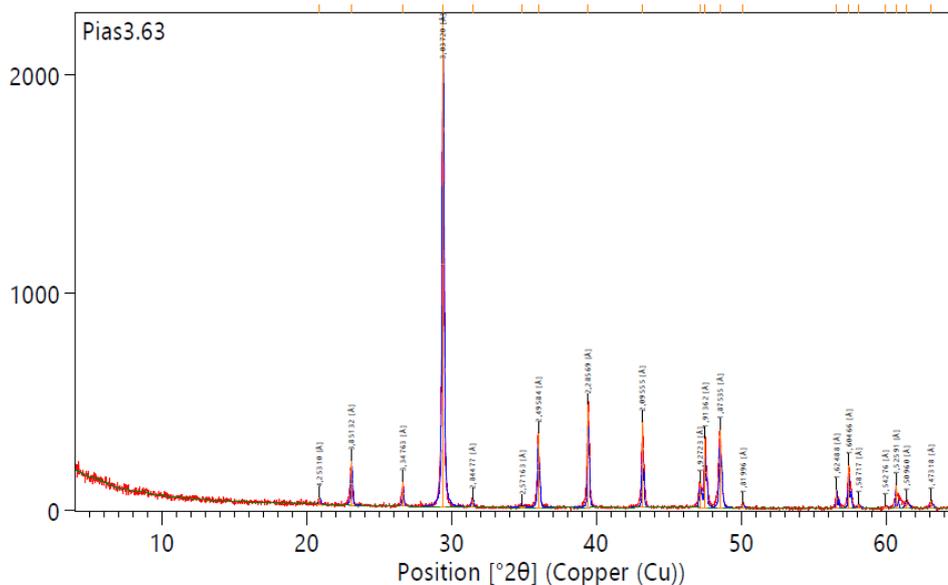
- Velde, B. (1992). Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance. London: Chapman and Hall. *Geological Journal*, 24, 385-386. <https://doi.org/10.1002/gj.3350290412>
- Velho, J. L. (1993). *Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria do papel* [Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro]. Repositório Institucional da Universidade de Aveiro.
- Velho, J. L. (2005). *Mineralogia industrial-Princípios e aplicações*. Lisboa: LIDEL-Edições técnicas LDA.
- Velho, J. L. (2015). *Caulino - Mineral Industrial*, 1a Parte: Mineralogia e Génese (Geociência). Coimbra: Simões e Linhares.
- Vila y Campaña, M. (2000). Manual de geoterapia aplicada. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. *Programa Nacional de Medicina Complementaria*. Peru. <http://www.bvsde.paho.org/texcom/manualesMEC/geoterapia/geoterapia.html>.
- Williams L.B. & Haydel S.E. (2010). Evaluation of the medicinal use of clay mineral as antibacterial agents. *Internation Geology Rev.* 52, 745–770. <https://doi.org/10.1080/00206811003679737>.
- Wesley, D. (2010). *Fundamentals of Soil Mechanics for Sedimentary and Residual Soils*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 431.
- Young, S.L.; Wilson, M.J.; Miller, D. & Hillier, S. (2008). Toward a comprehensive approach to the collection and analysis of pica substances, with emphasis on geophagic materials. *PLOS One* 3, 3147. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0003147>
- Yvon, J. & Ferrand, T. (1996). Preparation ex-situ de peloides. Propriete´s thermiques, mecaniques et d´exchange. In: Veniale, F. (Ed.), *Atti Convegno "Argille Curative"*, Salice Terme/PV. *Gruppo Italiano AIPEA*, 67–78.
- Zague, Vivian et al. (2007) Argilas: natureza nas máscaras faciais. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo. <http://pt.scribd.com/doc/89030338/ARGILAS-Natureza-nas-mascaras-faciais>.

ANEXO 1

Difractogramas das frações < 63 µm das oito amostras estudadas

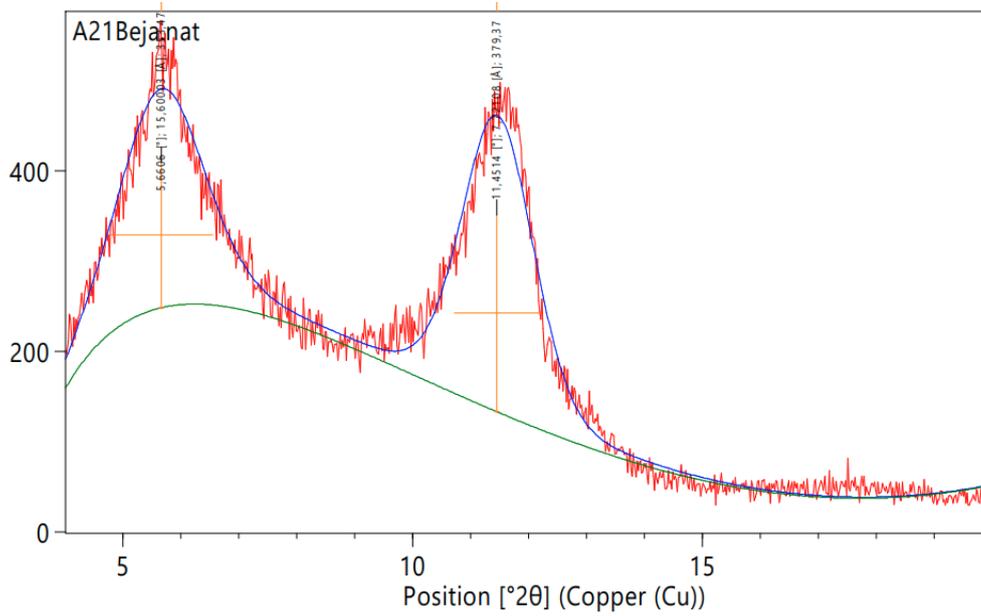
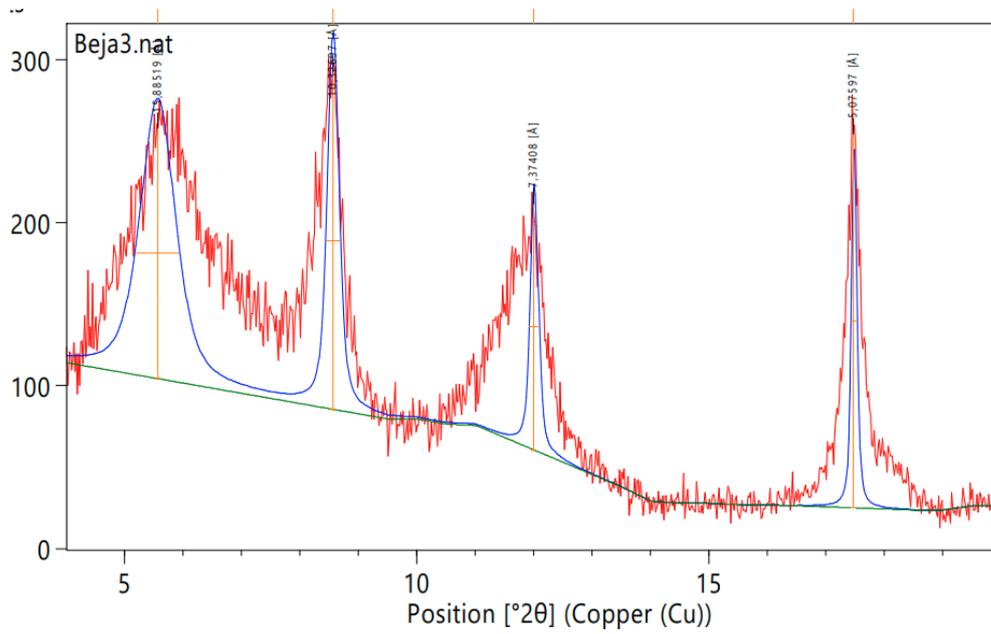


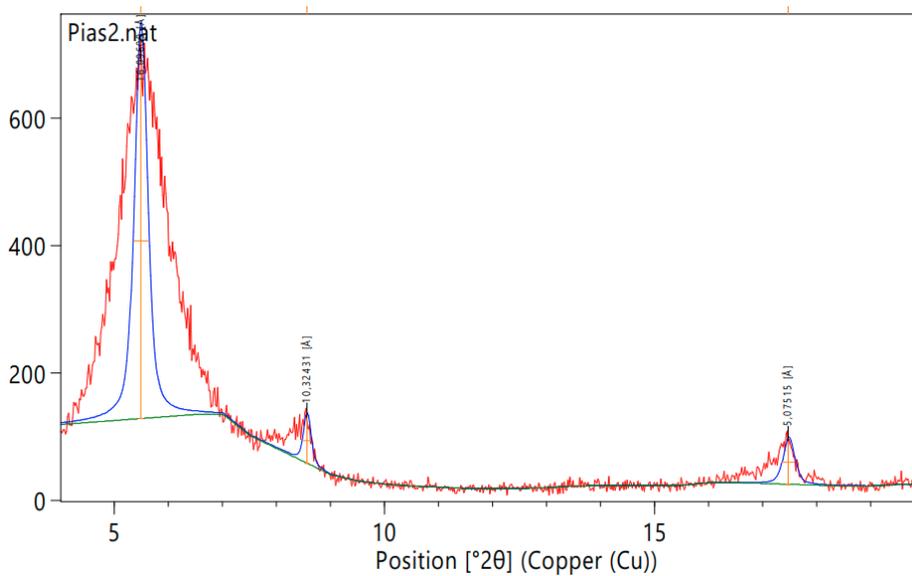
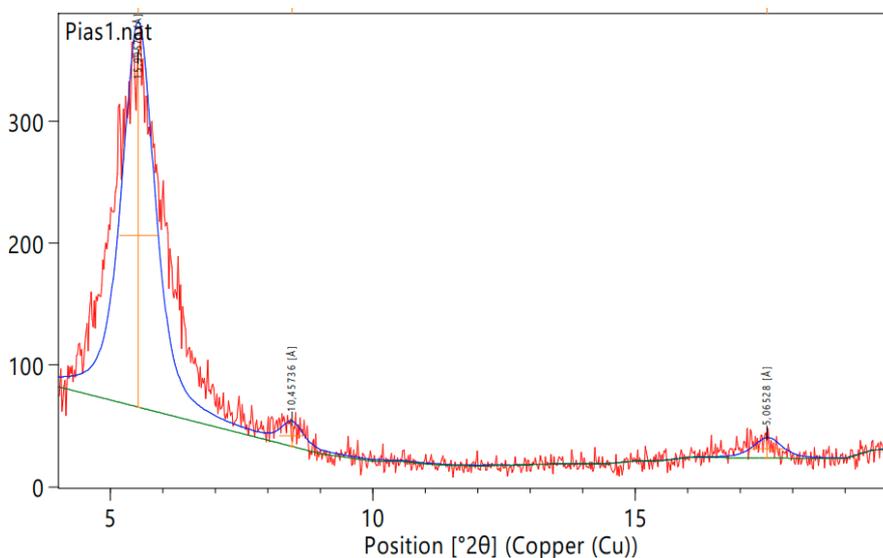
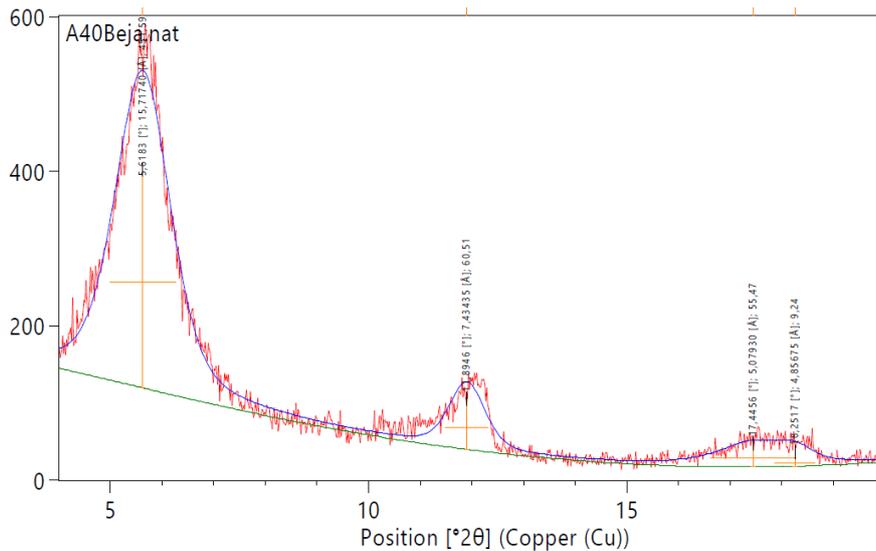


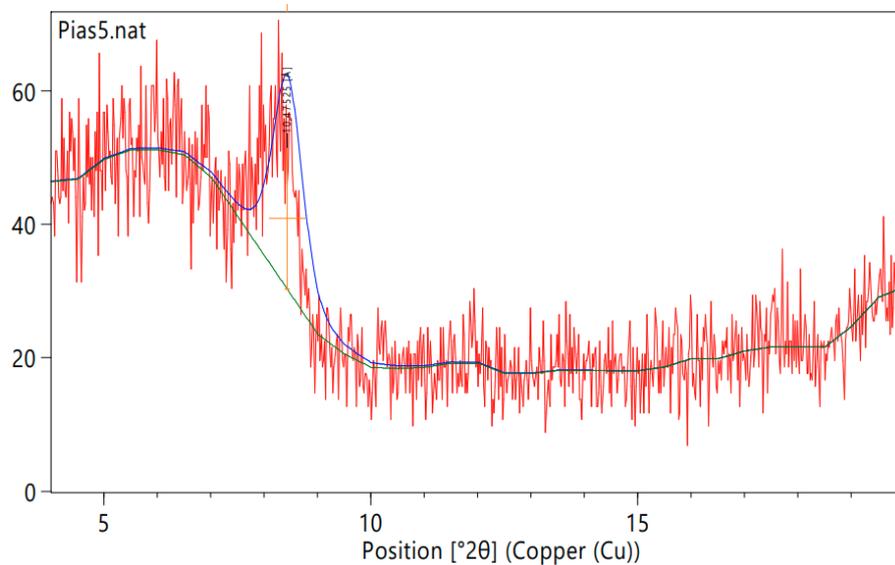
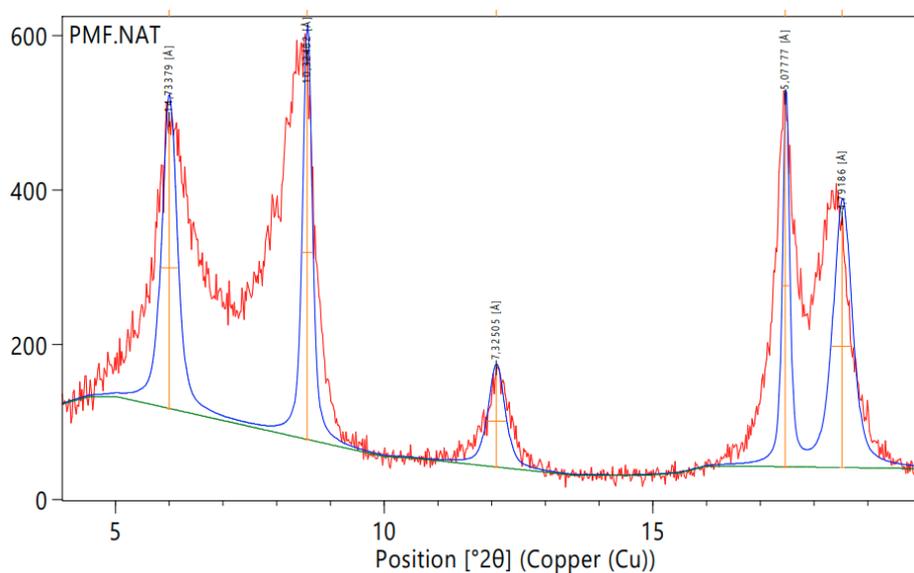
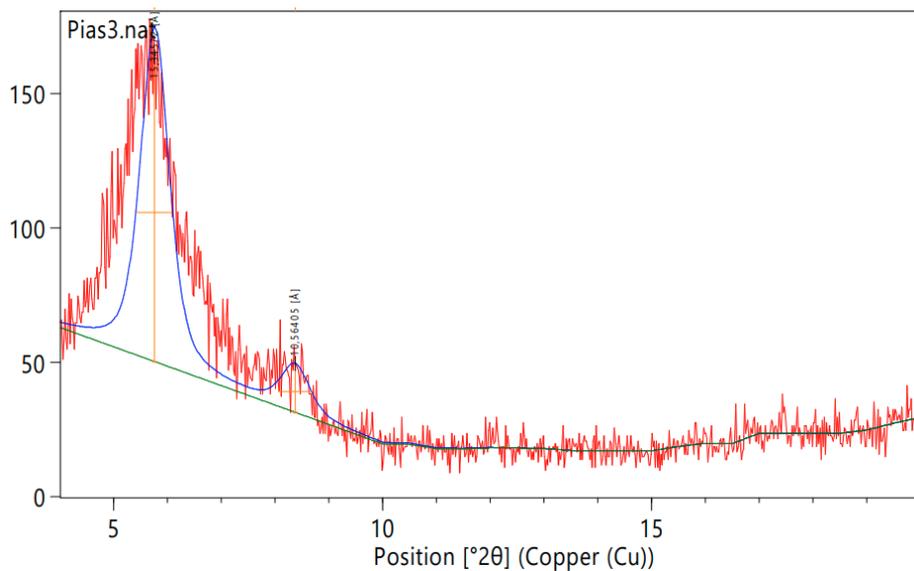


ANEXO 2

Difractogramas das frações < 2 µm ao natural das oito amostras estudadas







ANEXO 3

Curvas de viscosidade (em cP) das oito amostras estudadas

