INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Caracterização de peloides naturais e do processo de maturação para
produção de peloides artificiais**

JEFFERSON KOYAISHI TORRECILHA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da
Silva**

**São Paulo
2020**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Caracterização de peloides naturais e do processo de maturação para
produção de peloides artificiais**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

JEFFERSON KOYAISHI TORRECILHA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da
Silva**

São Paulo

2020

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

TORRECILHA, J. K. ***Caracterização de peloides naturais e do processo de maturação para produção de peloides artificiais***. 2020. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Torrecilha, Jefferson Koyaishi Caracterização de peloides naturais e do processo de maturação para produção de peloides artificiais / Jefferson Koyaishi Torrecilha; orientador Paulo Sergio Cardoso da Silva.
-- São Paulo, 2020.
152 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. processo de maturação. 2. peloterapia. 3. peloide natural. 4. peloide artificial. 5. maturação de argila. I. Silva, Paulo Sergio Cardoso da, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Drº Paulo Sergio Cardoso da Silva pela orientação e companheirismo durante todos esses anos.

À minha família.

Ao Drº Rafael Henrique Lazzari Garcia pela colaboração na análise de difração de raios X.

Ao Drº Marcos Antonio Scapin pela colaboração na análise de fluorescência de raios X.

Ao Eduardo Souza pelo fornecimento de amostras de água do Balneário Municipal de Águas de Lindóia (SP) e autorização do uso das fontes para realização do trabalho.

A Jussara Marrichi pelo fornecimento de amostras de água do Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG) e autorização do uso das fontes para realização do trabalho.

Ao Drº Paulo Flávio de Macedo Gouvêa e ao Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe (SP) pela colaboração com a coleta das amostras.

Aos colegas do Centro do Reator de Pesquisa/IPEN (CERPq/IPEN).

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao IPEN.

RESUMO

TORRECILHA, Jefferson K. ***Caracterização de peloides naturais e do processo de maturação para a produção de peloides artificiais***. 2020. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Peloides são uma mistura de argila, água (mineromedicinais, de fontes termais ou do mar) e matéria orgânica, que possuem efeito terapêutico na cura feridas, alívio em irritações e doenças reumatológicas. Apesar da grande reserva natural espalhada pelo mundo, o uso constante desse produto, em spas e centros de tratamento terapêuticos, acarretará seu esgotamento, tornando necessária a produção de peloides artificiais. O objetivo desse estudo foi avaliar o processo de maturação para produção de peloides artificiais, empregando argila cinza e argila verde, com águas mineromedicinais de Águas de Lindóia (SP), Poços de Caldas (MG) e água do mar, por meio da variação do tempo e do tipo de água utilizada; caracterizar peloides naturais de Águas de São Pedro (SP), Paraty (RJ) e Araxá (MG) para comparação; e caracterizar as águas das fontes utilizadas. A execução deste projeto, inédito no Brasil, abre a possibilidade de estabelecer tecnologias para produção de peloides artificiais, utilizando os extensos recursos mineromedicinais disponíveis em território nacional. O processo de maturação acarretou, em ambas as argilas, aumento de pH, matéria orgânica, grau de inchamento, diminuição do potencial redox e tempo de resfriamento quando maturadas com água do mar. A argila cinza teve aumento da área superficial específica quando maturada com água de Águas de Lindóia, e a argila verde com as três águas. A taxa de dose absorvida no pior cenário para todos os peloides, foi de 0,018 mSv por ano. A concentração dos elementos variou em função da argila, do tipo de água, modo e tempo de maturação. Poucos elementos, incluindo os tóxicos, foram extraídos com suor artificial. Pode-se concluir que os peloides produzidos possuem características apropriadas para uso tópico e estão de

acordo com os valores encontrados em literatura para peloides estudados em diversos países.

Palavras-chave: processo de maturação, peloterapia, peloide natural, peloide artificial, tratamento terapêutico, maturação de argila cinza, maturação de argila verde.

ABSTRACT

TORRECILHA, Jefferson K. ***Characterization of natural peloids and the maturation process for artificial peloids production***. 2020. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Peloids are a mixture of clay, water (mineral medicine, hot springs or seawater) and organic matter, which have therapeutic effect in healing wounds, relieving irritations and rheumatological diseases. Despite the great nature reserve spread throughout the world, the constant use of this product, in spas and therapeutic treatment centers, will lead to its exhaustion, making it necessary to produce artificial ones. The objective of this study was to evaluate the maturation process for the production of artificial peloids, using gray and green clays, with mineral medicinal waters from Águas de Lindóia (SP), Poços de Caldas (MG) and seawater, by varying the time and type of water used; characterize natural peloids from Águas de São Pedro (SP), Paraty (RJ) and Araxá (MG) for comparison; and characterize the waters from the used sources. The execution of this project, unprecedented in Brazil, opens the possibility of establishing technologies for production of artificial peloids, using the extensive Brazilian clay resources available. The maturation process caused, in both clays, an increase in pH, organic matter, degree of swelling, decrease in redox potential and cooling time when matured with seawater. The gray clay had an increase in the specific surface area when matured with water from Águas de Lindóia, and the green clay with the three water types. The absorbed dose rate in the worst-case scenario for all peloids was 0.018 mSv per year. The concentration of the elements varied according to the clay and type of water, mode and time of maturation. Few elements, including toxic ones, were extracted with artificial sweat. It can be concluded that the produced peloids have characteristics suitable for topical use and are in accordance with the values found in the literature for peloids studied in several countries.

Key words: maturation process, pelotherapy, natural peloid, artificial peloid, therapeutic treatment, gray clay maturation, green clay maturation.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Codificação das amostras de argila cinza e argila verde maturadas com água de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe e dos peloides naturais.	35
Tabela 2 - Codificação utilizada para identificar os locais de coleta das águas em Águas de Lindóia e Poços de Caldas.	36
Tabela 3 - Materiais de referência empregados para determinação elementar e garantia da qualidade analítica da análise por ativação neutrônica instrumental.	49
Tabela 4 - Elementos presentes e suas concentrações (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) ou valor informativo, nos materiais de referência, USGS STM-2, NIST 1646a, NRCC MESS-3 e nos padrões pipetados (PP) utilizados para INAA.	52
Tabela 5 - Elementos presentes e suas concentrações (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹) nos MRCs NRCC MESS-3 e NRCC HISS-1 utilizados para espectrometria de absorção atômica por forno de grafite.	61
Tabela 6 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) das soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação de Cd, Cu, Ni, Pb.	61
Tabela 7 - Valores de LD e LQ, em mg kg ⁻¹ , para INAA, obtidos para os elementos nos MRCs USGS STM-2, NIST 1646a, NRCC MESS-3, PP e nos elementos para análise das águas.	68
Tabela 8 - Resultados obtidos para o MRC USGS STM-2 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA (n=6).	69
Tabela 9 - Resultados obtidos para o MRC NIST 1646a (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA. (n=6).	70

Tabela 10 - Resultados obtidos para o MRC NRCC MESS-3 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA (n=6).	70
Tabela 11 - Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), em mg kg ⁻¹ , para GF AAS, obtidos para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb.	73
Tabela 12 - Resultados obtidos para o MRC NRCC MESS-3 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de GF AAS (n=6).	73
Tabela 13 - Resultados obtidos para o MRC NRCC HISS-1 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de GF AAS (n=6).	73
Tabela 14 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em µg L ⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em µg L ⁻¹) nas amostras de água de Águas de Lindóia (fonte FILOMENA e torneiras BFQ, BFF, BMQ, BMF) e Poços de Caldas (PB, MQ, CQ) (n=2).	78
Tabela 15 - Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento.....	89
Tabela 16 - Concentração de atividade (média $\pm$ incerteza em Bq kg ⁻¹) dos radionuclídeos ²²⁶ Ra, ²²⁸ Ra, ²¹⁰ Pb ²²⁸ Th e ⁴⁰ K nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e valores médios mundiais de acordo com UNSCEAR (2000), (n=1).	100
Tabela 17 - Taxa de dose absorvida, em nGy h ⁻¹ , nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	102
Tabela 18 - Valores limites, em mg kg ⁻¹ , para elementos potencialmente tóxicos em produtos de uso farmacêutico (EP, USP e NHPD) e para avaliação de qualidade de sedimento (SQG TEC, SQG PEC, ISQG e PEL).	106

Tabela 19 - Concentração (%) dos elementos determinados por fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).....	107
Tabela 20 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg ⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).	110
Tabela 21 - Intervalo de variação das concentrações, em mg kg ⁻¹ , dos elementos traço em peloides de algumas regiões do mundo estudados por outros autores.....	114
Tabela 22 - Relação dos elementos que apresentam diferença de concentração (x) das argilas em todos os períodos de maturação nos três tipos de água em comparação com os peloides naturais de ASP, Paraty e Araxá.	117
Tabela 23 - Análise de fatores obtida para a concentração dos elementos obtida por INAA e GF AAS nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	118
Tabela 24 - Porcentagem de contribuição da variância observada nas amostras para cada fator.	119
Tabela 25 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg ⁻¹ ou %) dos elementos extraídos com suor artificial determinadas por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg ⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).	122

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Amostras de argilas em maturação na fonte “Filomena” no Balneário Municipal de Águas de Lindóia em Águas de Lindóia (SP) (a) e local onde foi feita a abertura de aproximadamente 2 cm de diâmetro no recipiente para escoamento da água durante a maturação (b).	29
Figura 2 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água corrente da fonte Filomena no Balneário Municipal de Águas de Lindóia em Águas de Lindóia (SP).	30
Figura 3 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza em água parada da fonte Filomena do Balneário Municipal de Águas de Lindóia de Águas de Lindóia (SP).....	30
Figura 4 - Amostra de argila cinza em maturação na fonte Mariquinha (a) e argila verde em maturação na fonte Chiquinha (b) no Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG).....	31
Figura 5 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza (fonte Mariquinha) e argila verde (fonte Chiquinha) no Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG).....	32
Figura 6 - Amostra de argila em maturação no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe em Peruíbe (SP).	33
Figura 7 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água parada no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe em Peruíbe (SP).	33
Figura 8 - Aparelho de difração de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance, utilizado para determinação da composição mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	38

Figura 9 - Peagômetro de bancada da marca Quimis, modelo Q400AS, utilizado para realizar as medidas de pH nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas.....	39
Figura 10 - Medidor de pH/mV da marca WTW, modelo 197i, com eletrodo combinado da marca Mettler Toledo, modelo Pt4805 DXK S8/120, utilizado para realizar as medidas de potencial redox nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	40
Figura 11 - Pote de Teflon® de aproximadamente 75 cm ³ (a) e banho maria (b) utilizados para realizar a cinética de resfriamento nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas.....	43
Figura 12 - Ilustração da montagem da bancada com os equipamentos para a realização da área superficial específica nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	44
Figura 13 - Detector de germânio hiperpuro da marca Canberra, modelo GX2020, utilizado para realização da espectrometria gama nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.....	45
Figura 14 - Frasco de polietileno de aproximadamente 40 cm ³ utilizado para selar amostra para realização da espectrometria gama. ...	46
Figura 15 - Diagrama ilustrando o processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo seguido de emissão de raios gama.....	48
Figura 16 - Ilustração dos processos para preparação das amostras de argilas, peloides artificiais e peloides naturais para irradiação de longa duração: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (a), invólucros selados, embalados em folha de alumínio e acondicionados em cápsula de alumínio para irradiação (b).	50
Figura 17 - Ilustração dos processos para preparação das amostras de argilas, peloides artificiais e peloides naturais para irradiação de curta duração: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (a), invólucros selados, embalados	

em papel de celulose e acondicionamento em cápsula de polietileno (b).....	51
Figura 18 - Potes de polipropileno utilizados para irradiação de curta e longa duração das amostras de água.	53
Figura 19 - Ilustração da secagem das amostras de água em luz infravermelho para irradiação longa e curta.	53
Figura 20 - Ilustração dos processos para preparação das amostras de água para irradiação longa (a) e curta (b).	53
Figura 21 - Ilustração do preparo de soluções-padrão SPEX CERTIPREP pipetados em papel de filtro secando com luz artificial.	54
Figura 22 - Detector de germânio hiperpuro da marca EG & Ortec, modelo GEM20190-P, utilizado para realizar a medida da atividade gama induzida nas amostras, nos materiais de referência e nos padrões sintéticos.	56
Figura 23 - Micro-ondas da marca CEM, modelo MARS 6, utilizado para abertura total das amostras das argilas e peloides.	59
Figura 24 - Ilustração do processo de filtração das amostras de argilas e peloides após a digestão em micro-ondas.	60
Figura 25 - Equipamento de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite da marca Perkin Elmer, modelo Aanalyst 800, utilizado para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb.	61
Figura 26 - Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda da marca Rigaku Co., modelo RIX 3000, utilizado para realizar a fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.	64
Figura 27 - Recipientes de polietileno tipo falcon utilizados para armazenar a solução resultante após a extração com suor artificial.	65
Figura 28 - Curva de calibração de Cd obtida por GF AAS.	71
Figura 29 - Curva de calibração de Cu obtida por GF AAS.	72
Figura 30 - Curva de calibração de Ni obtida por GF AAS.	72
Figura 31 - Curva de calibração de Pb obtida por GF AAS.	72

Figura 32 - Valores de pH obtidos das águas coletadas nas fontes de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe (média $\pm$ desv. padrão) (n=2).....	75
Figura 33 - Teor de sólidos totais (média $\pm$ desv. padrão) das águas das fontes de Águas de Lindóia e Poços de Caldas (n=2).	76
Figura 34 - Resultados do teste de cinética de resfriamento nas águas utilizadas para maturação das argilas e de água deionizada....	77
Figura 35 - Difratoograma das amostras de argila cinza (esquerda) e argila verde (direita).	80
Figura 36 - Difratoograma da argila cinza maturada com água de Águas de Lindóia por nove meses em água corrente (esquerda) e água parada (direita).....	81
Figura 37 - Difratoograma da argila cinza maturada com água de Poços de Caldas por nove meses.....	81
Figura 38 - Difratoograma da argila cinza maturada com água de Peruíbe por nove meses.....	82
Figura 39 - Difratoograma da argila verde maturada com água de Águas de Lindóia por nove meses.	82
Figura 40 - Difratoograma da argila verde maturada com água de Poços de Caldas por nove meses.....	83
Figura 41 - Difratoograma da argila verde maturada com água de Peruíbe por nove meses.....	83
Figura 42 - Difratoograma do peloide de Águas de São Pedro.....	84
Figura 43 - Difratoograma do peloide de Paraty.	84
Figura 44 - Difratoograma do peloide de Araxá.	85
Figura 45 - Resultados das medidas de pH realizadas nas águas de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe (média $\pm$ desv. padrão das fontes), nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (média $\pm$ desv. padrão) (n=3).	86
Figura 46 - Valores do potencial redox nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).....	88

Figura 47 - Resultados dos testes de inchamento, em ml g ⁻¹ (média ± desv. padrão), nas argilas peloides artificiais e peloides naturais (n=2).....	90
Figura 48 - Teor de umidade (média ± desv. padrão) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=3).	91
Figura 49 - Teor de matéria orgânica (média ± desv. padrão) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=3).	93
Figura 50 - Teor de perda ao fogo (média ± desv. padrão) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=3).	94
Figura 51 - Resultados da área superficial específica (ASE), em m ² g ⁻¹ (média ± desv. padrão), das argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).....	96
Figura 52 - Resultados do teste de cinética de resfriamento na argila cinza, peloides artificiais e peloides naturais.....	99
Figura 53 - Resultados do teste de cinética de resfriamento na argila verde, peloides artificiais e peloides naturais.	99
Figura 54 - Dendrograma da classificação das amostras de argilas antes e depois da maturação e dos peloides naturais.	119

LISTA DE ABREVIATURAS

AAH	Análise de Agrupamento Hierárquico
ANOVA	Análise de variância
ASE	Área superficial específica
ASP	Águas de São Pedro
C ₃ H ₆ O ₃	Ácido láctico
CECON	Centro de Combustível Nuclear
CERPq	Centro do Reator de Pesquisas
CH ₄ N ₂ O	Uréia
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
cps	Contagem por segundo
CR	Cinética de resfriamento
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DPR	Desvio padrão relativo
DRX	Difração de raios X
Eh	Potencial redox
ER	Erro relativo
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
ESPA	<i>European Spas Association</i>
FRX	Fluorescência de raios X
GF AAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i> – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
HSD	<i>honestly significant difference</i>
IEA-R1	Instituto de Energia Atômica-Reator 1
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i> – Análise por ativação neutrônica instrumental

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
KCl	Cloreto de potássio
LD	Limite de detecção
LMPSol	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de referência certificado
MO	Matéria orgânica
MT/MCA	Medicina Tradicional e Complementar/Alternativa
NH ₃	Amônia
NRCC	<i>National Research Council Canada</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PF	Perda ao fogo
PNPIC	Política Nacional de Práticas Integrativas e Complementares
PP	Padrão pipetado
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
rpm	Rotação por minuto
SE	Solução estoque
SPC	Suspensão de partículas coloidais
ST	Sólidos totais
STM-2	<i>Syenite Table Mountain-2</i>
SUS	Sistema Único de Saúde
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
σ	Desvio padrão

SUMÁRIO

	Página
1	INTRODUÇÃO20
2	OBJETIVOS26
2.1	Objetivos gerais26
2.2	Objetivos específicos26
3	MATERIAIS E MÉTODOS28
3.1	Amostragem28
3.1.1	Obtenção das argilas para maturação28
3.1.2	Procedimento de maturação das argilas28
3.1.2.1	Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Águas de Lindóia (SP).....29
3.1.2.2	Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Poços de Caldas (MG)31
3.1.2.3	Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Peruíbe (SP).....32
3.1.3	Obtenção dos peloides naturais brasileiros.....33
3.1.3.1	Obtenção do peloide natural de Águas de São Pedro (SP)33
3.1.3.2	Obtenção do peloide natural de Paraty (RJ)34
3.1.3.3	Obtenção do peloide natural de Araxá (MG)34
3.1.4	Codificação das argilas, peloides artificiais e peloides naturais34
3.1.5	Obtenção das águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem36
3.1.5.1	Codificação das amostras de água provenientes dos locais de maturação36
3.2	Caracterização mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais37
3.2.1	Difração de raios X.....37
3.3	Caracterização física e química das argilas, peloides artificiais, peloides naturais, águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem38
3.3.1	Medidas de pH38
3.3.1.1	Medidas de pH nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais38

3.3.1.2	Medidas de pH nas águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem	39
3.3.2	Medidas do potencial redox.....	39
3.3.3	Teste de inchamento	40
3.3.4	Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo.....	41
3.3.5	Cinética de resfriamento	42
3.3.6	Área superficial específica.....	43
3.4	Caracterização radiológica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais	45
3.4.1	Espectrometria gama	45
3.5	Caracterização elementar das argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas e demais pontos de acesso	47
3.5.1	Análise por ativação neutrônica instrumental	47
3.5.1.1	Preparação das amostras de argilas e peloides para irradiação	49
3.5.1.2	Preparação das amostras de água para irradiação.....	51
3.5.1.3	Preparação dos materiais de referência certificados e padrões sintéticos pipetados para irradiação	54
3.5.1.4	Irradiações e medidas das amostras de argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas.....	55
3.5.1.5	Parâmetros da INAA	56
3.5.1.5.1	Limite de detecção e limite de quantificação da INAA.....	56
3.5.1.5.2	Precisão e exatidão da INAA.....	57
3.5.2	Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite	58
3.5.2.1	Procedimento experimental para as análises de Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS	59
3.5.2.2	Parâmetros da GF AAS.....	62
3.5.2.2.1	Limite de detecção e limite de quantificação da GF AAS.....	62
3.5.2.2.2	Precisão e exatidão da GF AAS.....	62
3.5.3	Fluorescência de raios X.....	63
3.6	Procedimento para a extração com suor artificial e para análise da solução extraída	64
3.6.1	Preparo para análise da solução extraída por suor artificial.....	65

3.7	Teor de sólidos totais nas amostras de água provenientes dos locais de maturação	66
3.8	Análises estatísticas	66
3.8.1	Análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey HSD	66
3.8.2	Análise de agrupamento hierárquico	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Parâmetros da INAA	68
4.1.1	Resultados do limite de detecção e limite de quantificação da INAA	68
4.1.2	Resultados da precisão e exatidão da INAA	69
4.2	Parâmetros da GF AAS	71
4.2.1	Curvas de calibração dos elementos Cd, Cu, Ni e Pb	71
4.2.2	Resultados do limite de detecção e limite de quantificação da GF AAS	73
4.2.3	Resultados da precisão e exatidão da GF AAS	73
4.3	Caracterização das águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem	74
4.4	Caracterização mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais	80
4.5	Caracterização física e química das argilas, peloides artificiais e peloides naturais	85
4.6	Caracterização radiológica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais	99
4.7	Caracterização elementar das argilas, peloides artificiais e peloides naturais	103
4.7.1	Comparação dos resultados da caracterização elementar com índices de segurança e resultados da literatura	103
4.7.2	Avaliação do processo de maturação das argilas por análises estatísticas	114
4.8	Extração com suor artificial	120
5	CONCLUSÃO	125
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
7	APÊNDICES	145

1 INTRODUÇÃO

Por causa de sua frequência de ocorrência e suas propriedades particulares, as argilas têm sido utilizadas pelo homem desde tempos pré-históricos para fins terapêuticos e dermatológicos, como para curar feridas, aliviar irritações ou tratar doenças gastrointestinais, sendo que as civilizações mais antigas na Europa, Ásia, África e América já usavam diferentes tipos de argilas para estes fins (LEGIDO et al., 2007; LOPEZ-GALINDO e VISERAS, 2004). Os efeitos benéficos de minerais na saúde humana têm sido estudados e explorados ao longo dos últimos dois milênios sendo hoje em dia o objetivo principal das pesquisas em geologia médica (KHIARI et al., 2014; SÁNCHEZ-ESPEJO et al., 2014).

Atualmente, na área medicinal, além das argilas serem usadas como excipiente para várias fórmulas farmacêuticas (DÁRIO, 2008), outras aplicações também são conhecidas, como para tratamento de psoríase, dermatite, seborreia, acne e osteoartrite (ABDEL-MOTELIB et al., 2011; CARRETERO et al., 2010; GUENDLING et al., 2009; MASCOLO et al., 1999; SHOLT e GAVRON, 2006; SILVA, 2011; SILVA et al., 2015; STEINNES, 2009).

Com o crescimento do interesse em tratamentos naturais, diversas terapias têm ganhado destaque, como a crenoterapia (terapia com águas minerais), a talassoterapia (terapias com águas do mar) e a peloterapia (terapia com argila ou lama medicinal). Na Europa, a “*European Spas Association*” (ESPA) representa mais de 1.400 spas e resorts de saúde, bem como instalações para cura, prevenção, reabilitação e turismo de saúde e bem-estar. Segundo a ESPA, anualmente, aproximadamente 10.000 resorts e spas europeus movimentam em torno de 45 bilhões de euros, empregando mais de 750.000 pessoas, sendo este um dos maiores setores gerador de empregos na União Europeia (ESPA, 2020).

No Brasil, atualmente, o Ministério da Saúde reconhece o uso de tais tratamentos dentro do campo das práticas integrativas e complementares que contemplam sistemas médicos complexos e recursos terapêuticos, os quais são também denominados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de medicina

tradicional ou complementar (MT/MCA). Tais sistemas e recursos envolvem abordagens que buscam estimular os mecanismos naturais de prevenção de agravos e recuperação da saúde por meio de tecnologias eficazes e seguras, com ênfase na escuta acolhedora, no desenvolvimento do vínculo terapêutico e na integração do ser humano com o meio ambiente e a sociedade. Com a publicação da Política Nacional de Práticas Integrativas e Complementares (PNPIC), a homeopatia, as plantas medicinais e fitoterápicas, a medicina tradicional chinesa/acupuntura, a medicina antroposófica e o termalismo social (que compreende as práticas da crenoterapia, talassoterapia e peloterapia) foram institucionalizados no Sistema Único de Saúde (SUS) (BRASIL, 2006).

Nos tratamentos terapêuticos envolvendo a utilização de argilas, estas são empregadas na forma de lama, constituída de uma mistura de argila e água, podendo ser estas águas mineromedicinais, de fontes termais ou do mar. Estas misturas, cujas composições incluem principalmente minerais silicatados (micas, feldspatos, etc.), carbonatos, sulfatos, sulfetos e quantidades variáveis de substâncias orgânicas são denominadas “peloide” (LEGIDO et al., 2007).

Para obtenção do peloide, o material argiloso passa por um processo natural chamado “maturação”, no qual este material fica em contato com algum tipo de água por milhões de anos adquirindo características específicas dependendo das propriedades do material sólido e da água (CARIDAD et al., 2014; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2017; VENIALE et al., 2004), sendo tais peloides denominados como “peloides naturais”. Portanto, um peloide é uma lama maturada composta por uma mistura complexa de materiais naturais de grão fino de origem geológica e/ou biológica, água mineromedicinal, de fonte termal ou do mar e geralmente compostos orgânicos da atividade metabólica biológica, com propriedades de cura ou cosméticas (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2017).

O benefício do tratamento terapêutico com peloide depende da sua composição, da forma de aplicação e de sua reatividade no paciente (ARGENZIANO, et al., 2004; BEER et al., 2003; BELLOMETTI et al., 2000; CODISH et al., 2005; NAPPI et al., 1996) e seus efeitos terapêuticos têm sido extensivamente estudados, em particular nos campos da reumatologia e dermatologia (COZZI et al., 2007, COZZI., 2015; ANTÚNEZ et al., 2012, ANTÚNEZ et al., 2013; FAZAA et al., 2014; FIORAVANTI et al., 2011;

FORESTIER et al., 2014; FRAIOLI et al., 2011; ODABASI et al., 2008; SANSAN et al., 2012; VAHT et al., 2008).

Os peloides naturais podem passar por um segundo processo de maturação no qual resulta em mudanças das suas características originais para melhor adequarem-se ao tipo de efeito terapêutico desejado, e isso depende do tipo de maturação que o peloide passa. O processo de maturação depende da natureza e composição inicial da água e do peloide utilizados e das características da mistura obtidas após a maturação (pH, potencial de redução, elementos biogênicos, matéria orgânica). Outros fatores envolvidos no processo de maturação são a temperatura, o tempo de maturação e o procedimento adotado de agitação contínua, agitação descontínua ou sem agitação (CARRETERO, et al., 2007). Os diferentes tratamentos de maturação realizados com diferentes águas e diferentes procedimentos podem influenciar nas características do peloide, tais como granulometria, parâmetros de consistência e parâmetros físico-químicos, que poderiam alterar algumas qualidades da lama consideradas importantes para os efeitos da peloterapia (CARA et al., 2000a).

Os peloides, para aplicação tópica, segundo a literatura, devem possuir as seguintes características: resfriamento lento (para aplicações termoterápicas), alta capacidade de troca catiônica, boa adesividade, fácil manuseio e sensação agradável na aplicação. Outros fatores também podem contribuir para as propriedades terapêuticas das lamas, como a composição química, mineralógica e granulométrica, teor de sais, matéria orgânica, geoquímica da água utilizada para maturação e procedimentos de misturas e remistura da água com a lama durante a maturação (CARA et al., 2000a; CARRETERO et al., 2007; CASÁS et al., 2013; FERRAND e YVON, 1991; GOMES et al., 2013; KARAKAYA et al., 2010; KNORST-FOURAN et al., 2012; LEGIDO et al., 2007; POZO et al., 2013; QUINTELA et al., 2012; REBELO et al., 2011a; REBELO et al., 2011b; REBELO et al., 2010; SILVA et al., 2015; TATEO et al., 2009; VENIALE et al., 2004; VENIALE et al., 2007).

Embora dispondo de vastos recursos minerais para serem empregados com finalidades terapêuticas e dermatológicas, relativamente poucos estudos têm sido realizados no Brasil no sentido de caracterizar, determinar a eficácia e estabelecer critérios de qualidade para obtenção de peloides. Entretanto, na

literatura, no campo da peloterapia, ainda não existe uma normativa sobre os padrões de qualidade dos peloides.

No Brasil, o único peloide estudado e quimicamente caracterizado foi a Lama Negra de Peruíbe no Estado de São Paulo. Este material é comumente utilizado no tratamento de psoríase, dermatites periféricas, acne e seborreia, além de utilizações em mialgias, artrites e processos reumáticos não articulares. De acordo com o estudo realizado por SILVA et al. (2015), este material é caracterizado por ser constituído por um material siltoargiloso e areia fina, pH aproximadamente neutro, alto teor de partículas finas, baixa quantidade de carbonato, caráter hidrofílico e boa capacidade de adsorção. O componente majoritário desta lama é o silício na forma de quartzo. Também foi verificado neste estudo que os elementos Fe, K, Cl, Mg, Ti, Ca e P são enriquecidos na lama maturada em relação à lama *in natura*.

Apesar da grande reserva natural de peloides espalhada pelo mundo, o uso desses peloides naturais em spas e centros terapêuticos termais, para fins cosméticos e medicinais, pode levar a um esgotamento desse recurso ao longo do tempo e isso faz com que a produção de peloides artificiais, que devem conter as mesmas propriedades de peloides naturais, se torne mais importante (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2017; VENIALE et al., 2004).

A literatura relata estudos para produção de peloides artificiais, no qual o tipo de argila e de água e a forma e tempo de maturação variam de autor para autor.

VENIALE et al. (2004) realizaram um estudo sobre a maturação de bentonitas utilizando diferentes tipos de águas: água sulfurosa (maturação por dois anos com agitação a cada duas semanas), águas rica em bromo e iodo (maturação de seis meses a dois anos), água rica em sulfato de cálcio (um a dois anos de maturação) e água rica em sulfato de cálcio e magnésio (maturação por seis meses). Os autores concluíram que formação de matéria orgânica deve-se à presença de micro-organismos e algas na água na qual foi feita a maturação e que a capacidade de troca de catiônica, teores de sais solúveis, capacidade de retenção de água, grau de inchamento, comportamento térmico e cinética de resfriamento são influenciados pela geoquímica das águas minerais utilizadas para os tratamentos de maturação.

GÁMIZ et al. (2009) estudaram a maturação de bentonita com água hipersalina, com tempo de maturação variando de um a três meses, e avaliaram que os efeitos principais do tempo de maturação foram o aumento do tamanho dos agregados de partículas e a formação de um tecido com uma morfologia mais reticular.

PESCIAROLI et al. (2016) estudaram a maturação de esmectita com tempo variando de um a seis meses e seus resultados demonstraram que o teor de bactérias nos peloides mudou principalmente nos estágios iniciais da maturação e atingiu estabilidade após dois meses.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al. (2017) estudaram a maturação de bentonita e caulinita utilizando águas mineromedicinais com tempo de maturação de um a seis meses e concluíram que o tempo de maturação influencia na fase mineral utilizada na sua preparação e que as quantidades relativas dos cátions presentes na água mudam os minerais do peloide.

Diversos outros autores estudaram algumas propriedades relacionadas à adequação para peloterapia em argilas de várias partes do mundo, como Itália (CARA et al, 2000a; CARA et al., 2000b; FERRAND e YVON, 1991; SUMMA e TATEO, 1999), Portugal (GOMES e SILVA 2001; REBELO et al., 2011b; REBELO et al., 2010), Cabo Verde (GOMES et al., 2009) e Espanha (CASÁS et al., 2011, 2013; LEGIDO et al., 2007; ZÁRATE et al., 2010). Além disso, algumas propriedades de peloides preparados com argilas, diferentes tipos de água e diferentes condições de maturação também foram estudadas (CARRETERO et al., 2007; CURINI et al., 1990; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2013; GÁMIZ et al., 2009; QUINTELA et al., 2010; SÁNCHEZ et a., 2002; TATEO et al., 2010; VENIALE et al., 2004).

Nota-se, portanto que a pesquisa para desenvolvimento e produção de peloides com formulações específicas para uma dada aplicação deve levar em consideração a geoquímica da água utilizada (água mineromedicinal termal, sulfidratada, sulfatada, cloretada, bicarbonatada, ferruginosa, bromiodada), a granulometria e a mineralogia dos argilomineráls empregados, teor de sais, teor de matéria orgânica, bem como os procedimentos de misturas e remisturas de lama e água durante a maturação, pH, Eh e temperatura (GIACOMINO e MICHELE, 2007; KARAKAYA et al., 2010; VENIALE et al., 2007).

Diante do exposto, o presente estudo avaliou o processo de maturação da produção de peloides artificiais produzidos a partir da mistura de argilas (argila cinza e argila verde) com diferentes águas mineromedicinais provenientes de Águas de Lindóia (SP) e Poços de Caldas (MG) e água do mar de Peruíbe (SP) em diferentes tempos de maturação. Para essa avaliação foi feita caracterização das argilas antes e após a maturação, da água utilizada para maturação e de peloides naturais brasileiros provenientes de Águas de São Pedro (SP), Paraty (RJ) e Araxá (MG) a fim de ter um parâmetro de comparação.

As argilas, cinza e verde, foram escolhidas por já serem utilizadas em tratamentos estéticos e terapêuticos como máscara facial e processos artríticos ou reumáticos inflamatórios e por serem facilmente encontradas.

A água de Águas de Lindóia é de baixa radioatividade, hiposalina, emerge a 37 °C e é comumente utilizada para o tratamento reumático e de afecções cutâneas. As águas de Poços de Caldas são sulfurosas que chegam à superfície a aproximadamente 45 °C e as banheiras de tratamento terapêutico a 37 °C. Esta água é comumente utilizada para tratamentos de reumatismos. A água do mar, coletada na região de Peruíbe, foi utilizada devido ao seu emprego em talassoterapia.

A execução deste projeto possibilita estabelecer tecnologias para produção de peloides artificiais utilizando os extensos recursos mineromedicinais disponíveis em território nacional e comparar as características destes com de peloides naturais brasileiros e de outras regiões do mundo no sentido de estabelecer parâmetros de qualidade dos peloides artificiais. Cabe salientar que o estudo para produção de peloides artificiais a partir da maturação de argilas com águas mineromedicinais ou do mar é inédito no Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo desse estudo foi avaliar o processo de maturação da argila cinza e argila verde com águas mineromedicinais de Águas de Lindóia (SP), Poços de Caldas (MG) e água do mar de Peruíbe (SP) por meio da variação do tempo de maturação e do tipo de água utilizada, caracterizar peloides naturais brasileiros de Águas de São Pedro (SP), Paraty (RJ) e Araxá (MG) a fim de tê-los como parâmetro de comparação e caracterizar as águas, não só das fontes utilizadas para maturação das argilas, mas também das outras fontes e pontos de acesso à água que os três locais de maturação possuem.

2.2 Objetivos específicos

Análises realizadas nas argilas não maturadas, nos peloides artificiais produzidos nesse estudo e nos peloides naturais:

- ✓ Caracterização mineralógica por difração de raios X;
- ✓ Caracterização elementar por análise por ativação neutrônica instrumental, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e fluorescência de raios X;
- ✓ Caracterização física e química: pH, potencial redox, teor de umidade, teor de matéria orgânica, teor de perda ao fogo, grau de inchamento e área superficial específica;
- ✓ Caracterização térmica: cinética de resfriamento;
- ✓ Determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos da série do ^{232}Th (^{228}Ra , ^{228}Th), ^{238}U (^{226}Ra , ^{210}Pb) e ^{40}K por espectrometria gama e cálculo da dose efetiva advinda do uso tópico dos peloides;
- ✓ Determinação dos teores de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos disponíveis para absorção pela pele durante o tratamento por meio de extração com suor artificial;

- ✓ Análise estatística dos resultados da caracterização elementar das argilas e peloides por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite.

Análises realizadas nas águas utilizadas para a produção dos peloides e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem:

- ✓ Caracterização elementar por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite;
- ✓ Caracterização física e química: pH, teor de sólidos totais e cinética de resfriamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

3.1.1 Obtenção das argilas para maturação

Uma das amostras foi comprada no comércio de produtos de argila, vendida como “bentonita”, com cor cinza (argila cinza). A outra argila foi comprada no comércio de produtos naturais, vendida como “montmorilonita” de cor verde (argila verde). Foram adquiridas 10 kg de cada argila, sendo que ambas foram compradas secas e em pó.

3.1.2 Procedimento de maturação das argilas

A maioria dos autores enfatizou o desempenho dos procedimentos de maturação na obtenção dos resultados terapêuticos desejados e ficou claro que os protocolos de maturação adotados pelos centros de spas eram muito diferentes mesmo quando a argila sem maturar (*in natura*) era exatamente a mesma (CARRETERO et al., 2010; MINGUZZI et al., 1999; VENIALE et al., 2004 apud TATEO et al., 2010).

É importante ressaltar que cada um dos locais escolhidos para maturação neste trabalho possui estruturas diferentes, portanto, o procedimento de maturação teve que ser adaptado à peculiaridade que cada local oferece.

Para o processo de maturação das argilas comerciais, as amostras foram deixadas em contato com água mineromedicinal no Balneário Municipal de Águas de Lindóia em Águas de Lindóia (SP) (a argila cinza foi maturada em água parada e corrente, e a argila verde em água corrente), água sulfurosa no Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG) (ambas as argilas foram maturadas em água corrente) e água do mar no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe em Peruíbe (SP) (ambas as argilas foram maturadas em água parada).

3.1.2.1 Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Águas de Lindóia (SP)

No Balneário Municipal de Águas de Lindóia existem três fontes nomeadas de “Beleza”, “Filomena” e “Madame Curie”, que são protegidas por uma construção de aproximadamente 4 m² cada. Dentro dessas construções é possível ver a água brotando nas rochas cerca de 1 m abaixo do piso. Para realizar a maturação neste local, aproximadamente 1 kg de cada argila foi colocado em um recipiente de polietileno de 2 L de capacidade e foi pendurado por cordas de nylon e submerso na água (Figura 1a). Para que a água pudesse correr por dentro do recipiente, foram feitas aberturas de cerca de 2 cm de diâmetro perto do topo de cada recipiente (Figura 1b). No total, foram colocados três recipientes de cada argila, sendo que o primeiro de cada uma ficou por três meses maturando, o segundo por seis meses e o terceiro por nove.

Para realizar o processo de maturação neste local, as argilas foram maturadas na fonte Filomena. Nesta fonte a temperatura da água é de aproximadamente 37 °C.

Figura 1 - Amostras de argilas em maturação na fonte “Filomena” no Balneário Municipal de Águas de Lindóia em Águas de Lindóia (SP) (a) e local onde foi feita a abertura de aproximadamente 2 cm de diâmetro no recipiente para escoamento da água durante a maturação (b).

Fonte: autor da tese.

Na Figura 2 é ilustrado o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água corrente da fonte Filomena em Águas de Lindóia.

Figura 2 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água corrente da fonte Filomena no Balneário Municipal de Águas de Lindóia em Águas de Lindóia (SP).

Fonte: autor da tese.

Também foi realizada maturação da argila cinza em água parada dessa fonte para avaliar se o tipo de maturação gera alguma diferença entre maturar em água corrente ou parada pelo mesmo período de tempo. Para esse tipo de maturação, 2 kg de argila foi colocado em recipiente de polietileno de 10 L de capacidade e colocado água coletada da fonte Filomena até quase enchê-lo totalmente, sendo feitas coletas dos peloides a cada três meses, retirando-se uma porção referente a um terço da quantidade de argila colocada inicialmente. O procedimento foi realizado no IPEN/CERPq.

Na Figura 3 é ilustrado o procedimento de maturação da argila cinza em água parada da fonte Filomena de Águas de Lindóia.

Figura 3 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza em água parada da fonte Filomena do Balneário Municipal de Águas de Lindóia de Águas de Lindóia (SP).

Fonte: autor da tese.

3.1.2.2 Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Poços de Caldas (MG)

Na Thermas Antônio Carlos existem três fontes, chamadas de “Chiquinha”, “Mariquinha” e “Pedro Botelho”. As três fontes são totalmente encanadas e o único acesso à água é através de torneiras. O encanamento das fontes fica dentro de uma construção de aproximadamente 100 m².

Para a maturação das argilas neste local foi seguido o seguinte procedimento: 2 kg de cada argila foram colocados em recipiente de polietileno de 10 L de capacidade, posteriormente foi adicionado água, com auxílio de mangueiras conectadas às torneiras das fontes, à temperatura de aproximadamente 45 °C (assim como sai da fonte) e foi feita uma rápida agitação com auxílio de pá de polietileno. Após a agitação, a torneira foi deixada pouco aberta a fim de deixar a água corrente a uma vazão baixa durante todo o período de maturação. Os recipientes foram cobertos superficialmente com tampas plásticas a fim de evitar queda de materiais estranhos. As argilas ficaram sob essa condição por nove meses, em diferentes fontes, ou seja, diferentes águas, sendo feitas coletas dos peloides a cada três meses, retirando-se uma porção referente a um terço da quantidade de argila colocada inicialmente.

A argila cinza maturou na fonte Mariquinha (Figura 4a), enquanto a argila verde maturou na fonte Chiquinha (Figura 4b).

Figura 4 - Amostra de argila cinza em maturação na fonte Mariquinha (a) e argila verde em maturação na fonte Chiquinha (b) no Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG).

Fonte: autor da tese.

Na Figura 5 é ilustrado o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água corrente das fontes Mariquinha e Chiquinha em Poços de Caldas.

Figura 5 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza (fonte Mariquinha) e argila verde (fonte Chiquinha) na Thermas Antônio Carlos em Poços de Caldas (MG).

Fonte: autor da tese.

3.1.2.3 Procedimento de maturação das argilas comerciais com água de Peruíbe (SP)

Para a maturação no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe foi utilizado o mesmo procedimento descrito por SILVA et al., (2015), no qual aproximadamente 1 kg de cada argila foi colocada em um recipiente de polietileno de 1 L de capacidade, em seguida foi adicionada água do mar à temperatura ambiente, coletada a 2 km da costa, a fim de evitar qualquer contaminação, e depois deixada em repouso, permanecendo decantada no fundo do recipiente, sem contato com a atmosfera, isolado por uma lâmina de água de aproximadamente 10 cm (Figura 6). No total, foram colocados três recipientes de cada argila, sendo que o primeiro de cada uma ficou por três meses maturando, o segundo por seis meses e o terceiro por nove meses.

Figura 6 - Amostra de argila em maturação no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe em Peruíbe (SP).

Fonte: autor da tese.

Na Figura 7 é ilustrado o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água parada de Peruíbe.

Figura 7 - Fluxograma ilustrando o procedimento de maturação da argila cinza e argila verde em água parada no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe em Peruíbe (SP).

Fonte: autor da tese.

3.1.3 Obtenção dos peloides naturais brasileiros

3.1.3.1 Obtenção do peloide natural de Águas de São Pedro (SP)

O peloide de Águas de São Pedro (SP), encontrado no SPA Thermal Dr. Octávio Moura Andrade, é aplicado em pacientes para tratamentos de alergia, diabetes, asma, intoxicação, inflamação e reumatismo (TURISMO, 2018).

Para aplicação, este peloide é preparado minutos antes, com argila verde e água sulfurosa adquirida no próprio spa. Portando, para obtenção do peloide para esse estudo, foram adquiridas a argila verde e a água sulfurosa do spa e o peloide foi preparado minutos antes de cada análise, seguindo as instruções do rótulo do recipiente da argila verde: foi adicionado uma porção de argila em um recipiente de polietileno e, posteriormente, foi adicionada água ultrapura Milli-Q® até formar uma pasta mole.

3.1.3.2 Obtenção do peloide natural de Paraty (RJ)

A Praia do Jabaquara, em Paraty (RJ), é conhecida por possuir uma lama medicinal, na qual as pessoas podem banhar-se nela sem restrições de acesso. Há 30 anos, uma das principais atrações em Paraty é o chamado “Bloco da Lama”, que consiste, no período de carnaval, em moradores da região e turistas percorrerem a cidade cobertos dessa lama durante o “carnaval de rua” (G1, 2020; EM, 2020; PARATY, 2020). No final dessa praia, já numa região próxima ao mangue, a areia muda de aspecto, ficando com consistência de lama (PARATY, 2020), a coleta do peloide foi feita nessa parte da praia com auxílio de uma pá de polietileno e armazenado em recipiente de mesmo material de 1 L de capacidade.

3.1.3.3 Obtenção do peloide natural de Araxá (MG)

O peloide de Araxá (MG), localizado no Tauá Grande Hotel Termas de Araxá, é utilizado normalmente para tratar problemas de pele, inflamações, bursite, artrite e artrose (TERMAS DE ARAXÁ, 2018).

Este peloide foi cedido pelo Tauá Grande Hotel Termas de Araxá, assim como são aplicados nos pacientes, ou seja, já pronto para uso.

3.1.4 Codificação das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

As argilas comerciais, ou seja, argilas cinza e verde sem maturação foram denominadas “argilas” no restante do trabalho. Os peloides obtidos pela maturação com água de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe foram chamados de “peloides artificiais”, e os naturais de Águas de São Pedro, Paraty e Araxá foram chamados de “peloides naturais”.

Para melhor visualização dos resultados em tabelas e figuras as amostras de argila cinza e argila verde antes e após o processo de maturação foram codificadas seguindo o seguinte critério: a primeira letra do código refere-se a cor da argila utilizada, C (argila cinza) e V (argila verde), as duas letras seguintes referem-se a água utilizada para a maturação, AL (Águas de Lindóia), PC (Poços de Caldas) e PE (Peruíbe) e por fim, o número seguido da letra “M” representa o tempo de maturação, 3M, 6M e 9M para três, seis e nove meses, respectivamente.

A letra “P” após o “M” refere-se a argila cinza maturada em água parada de Águas de Lindóia (CAL3MP, CAL6MP e CAL9MP – argila cinza maturada por três, seis e nove meses, respectivamente).

O peloide natural de Águas de São Pedro ficou com o código “ASP” e os de Paraty e Araxá ficaram com seus respectivos nomes.

A codificação das amostras está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Codificação das amostras de argila cinza e argila verde maturadas com água de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Perúibe e dos peloídes naturais.

Peloides artificiais	ARGILA CINZA (C)			
		três meses (3M)	seis meses (6M)	nove meses (9M)
	Águas de Lindóia (AL)	CAL3M	CAL6M	CAL9M
	Águas de Lindóia (AL)*	CAL3MP	CAL6MP	CAL9MP
	Poços de Caldas (PC)	CPC3M	CPC6M	CPC9M
	Peruíbe (PE)	CPE3M	CPE6M	CPE9M
	ARGILA VERDE (V)			
		três meses (3M)	seis meses (6M)	nove meses (9M)
	Águas de Lindóia (AL)	VAL3M	VAL6M	VAL9M
	Poços de Caldas (PC)	VPC3M	VPC6M	VPC9M
	Peruíbe (PE)	VPE3M	VPE6M	VPE9M
Peloides naturais	PELOIDES NATURAIS			
	Águas de São Pedro	ASP		
	Paraty	PARATY		
	Araxá	ARAXÁ		

* argila maturada em água parada.

Fonte: autor da tese.

3.1.5 Obtenção das águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem

As amostras de água de Águas de Lindóia foram coletadas diretamente das fontes e torneiras que levam água às banheiras de tratamento terapêutico no Balneário Municipal de Águas de Lindóia.

Em Poços de Caldas as amostras de água foram coletadas diretamente das torneiras das fontes Chiquinha, Mariquinha e Pedro Botelho na Thermas Antônio Carlos.

A água de Peruíbe foi fornecida pelo Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe.

Para a coleta nos três locais a água foi armazenada em galões com capacidade de 2 L previamente descontaminados com solução de ácido nítrico (HNO₃) 1%.

3.1.5.1 Codificação das amostras de água provenientes dos locais de maturação

Na Tabela 2 é mostrada a codificação utilizada para identificar os diversos locais de coleta de água no Balneário Municipal de Águas de Lindóia, em Águas de Lindóia, as três fontes da Thermas Antônio Carlos, em Poços de Caldas e a água do mar no Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe, em Peruíbe.

Tabela 2 – Codificação utilizada para identificar os locais de coleta das águas em Águas de Lindóia e Poços de Caldas.

Local	Fonte	Código
Águas de Lindóia	Filomena*	Filomena
	Beleza	Beleza
	Madame Curie	Madame Curie
	Água fria da banheira feminina	BFF
	Água quente da banheira feminina	BFQ
	Água fria da banheira masculina	BMF
	Água quente da banheira masculina	BMQ
	Fonte de acesso ao público	FAP
Poços de Caldas	Torneira da área externa	TAE
	Pedro Botelho	PB
	Mariquinha*	MQ
	Chiquinha*	CQ
Peruíbe	Água do mar*	Peruíbe

* Água utilizada para maturação das argilas.

Fonte: autor da tese.

3.2 Caracterização mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de aplicação direta na determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes nas argilas, em que um feixe de raios X (de comprimento de onda conhecido) incide sobre a amostra e é difratado pelo retículo dos átomos dos cristais presentes. O sinal do feixe difratado é recolhido por um detector que registra o ângulo (θ) entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado (ALBERS et al., 2002; ARAUJO et al., 2006).

Ela fornece mais amplas, precisas e detalhadas informações quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes numa argila, além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, na qual feixes de raios X incidem em uma família de planos da amostra em um ângulo θ , ocorrendo a difração, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente.

Para análise de material argiloso por DRX, geralmente utiliza-se o método do pó, em que o comprimento de onda é mantido constante e se varia o ângulo de difração. Como resultado se obtém uma representação gráfica do arranjo atômico no retículo cristalino. A intensidade dos picos de difração fornece uma base para a estimativa da concentração dos minerais presentes na amostra (ALBERS et al., 2002; ARAUJO et al., 2006).

Para as análises de DRX, amostras de argilas e peloides previamente secas e maceradas a 100 mesh foram enviadas ao Centro de Combustível Nuclear (CECON) do IPEN. As medidas foram feitas utilizando o equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance (Figura 8), usando radiação Cu- α , potência de 1200 W, detector de cintilação e monocromador de grafite, raio do goniômetro de 250 mm, fendas antiespalhamento e divergente de 1,0 mm, fenda de recepção de 0,2 mm e fendas soller de 2,5 graus. Os difratogramas foram adquiridos variando o ângulo 2θ de 4 a 120 graus, com passo de 0,02 graus e 10 segundos por passo. As fases cristalinas foram identificadas com o programa Diffrac.EVA versão 5.1.0.5, da marca Bruker, utilizando o banco de dados PDF-2, versão 2003 (SILVA et al., 2016).

Figura 8 – Aparelho de difração de raios X da marca Bruker, modelo D8 Advance, utilizado para determinação da composição mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: autor da tese

3.3 Caracterização física e química das argilas, peloides artificiais, peloides naturais, águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem

3.3.1 Medidas de pH

3.3.1.1 Medidas de pH nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais

O estudo do pH e de sua variação no processo de maturação é importante pois pode influenciar na disponibilidade dos elementos químicos adsorvidos nos grãos de minerais que compõem o peloide e uma pequena alteração nesse parâmetro pode afetar as propriedades de troca iônica durante o contato com a pele. O valor normal do pH pode aumentar ou diminuir após a aplicação de produtos tópicos, retornando aos valores basais em minutos (MODABBERI et al., 2015).

Para a realização das medidas de pH nas amostras de argilas e peloides foi utilizando um peagômetro de bancada da marca Quimis, modelo Q400AS (Figura 9), seguindo o seguinte procedimento: 10 ml de argila seca ou

peloide úmido (assim como coletado) foram adicionados em béquer plástico de 100 ml. Em seguida adicionou-se 25 ml de solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol L⁻¹, agitado com bastão de vidro individual e deixado em repouso por uma hora. Passado o tempo, as amostras foram novamente agitadas com bastão de vidro e em seguida foram feitas as leituras do pH (EMBRAPA, 1997).

Figura 9 – Peagômetro de bancada da marca Quimis, modelo Q400AS, utilizado para realizar as medidas de pH nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas.

Fonte: autor da tese.

3.3.1.2 Medidas de pH nas águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem

O pH das águas foi medido diretamente dos galões em que foram armazenadas após a coleta utilizando o mesmo peagômetro de bancada do item anterior.

3.3.2 Medidas do potencial redox

Um aspecto importante dentro da caracterização geral de um peloide é a determinação de seu potencial redox (Eh). Acredita-se que esta característica está relacionada à sua ação antioxidante (OLÁH et al., 2011), além de ser um parâmetro de grande importância para determinar se um peloide está ou não maturado e pronto para uso (MUÑOZ et al., 2015).

A determinação do Eh foi realizada na Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) utilizando-se o medidor de pH/mV da marca WTW, modelo 197i, com eletrodo combinado da marca Mettler Toledo, modelo Pt4805 DXK S8/120 (Figura 10). As medidas foram realizadas da mesma forma que em

campo, ou seja, apenas colocando eletrodo no material a ser medido (JARDIM, 2014).

Nos peloides, as medidas foram feitas em amostras úmidas (assim como coletadas) diretamente dos recipientes de coleta. Nas argilas sem maturação, por estarem secas, foi feita uma mistura prévia de argila e água ultrapura Milli-Q® para realizar a medida.

Figura 10 - Medidor de pH/mV da marca WTW, modelo 197i, com eletrodo combinado da marca Mettler Toledo, modelo Pt4805 DXK S8/120, utilizado para realizar as medidas de potencial redox nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: LABSTUFF, 2020.

3.3.3 Teste de inchamento

O teste de inchamento de Foster é um teste que permite identificar a afinidade da argila com meios polares e apolares, e também a sua capacidade de inchamento uma vez que permite estudar a compatibilidade do cátion interlamelar com o meio dispersante (MENDES, 2009), dessa forma consegue-se avaliar a hidrofilicidade e a hidrofobicidade das argilas. Na presença de água, o comportamento de inchamento é uma função tanto do tamanho quanto da carga dos cátions interlamelares presentes (CABRAL et al., 2009).

Para a obtenção do grau de inchamento foram utilizadas provetas graduadas de 100 ml. Um grama de argila ou peloide secos e macerados a 100 mesh foi adicionado, em porções variando entre 0,10 e 0,15 gramas, nas provetas contendo 50 ml de água deionizada. A adição de cada porção foi feita sem agitação em intervalos de 5 minutos até completar um grama. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela amostra (inchamento sem agitação) (FOSTER, 1953). O Procedimento de Foster (1953) foi adaptado adicionando

uma etapa a mais a ele: após a medição a amostra foi agitada com bastão de vidro por 5 minutos e deixada em repouso por mais 24 horas e, após esse período, o volume foi novamente medido (inchamento com agitação).

3.3.4 Teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo

Definir o teor de umidade é importante para auxiliar na caracterização de materiais, especificamente o teor de partículas finas, visto que quanto maior o teor de partículas finas, maior será a retenção de moléculas de água (ALMEIDA et al., 2019).

Já o teor de matéria orgânica (MO) é visto com um dos principais fatores que influenciam na eficácia de tratamento terapêutico envolvendo argilas (GOMES et al., 2013).

A perda ao fogo (PF) inclui os gases liberados após a decomposição ou transformação de determinados componentes a 1000 °C como carbonatos e hidroxila (TORRES et al., 2018) e a quantidade de carbonato pode estar relacionada com a eficácia ou não do tratamento com peloide (SILVA et al., 2015).

Para a estimativa do teor de umidade, 1 g de argila ou peloide secos a temperatura ambiente foi pesado em cápsula de porcelana e deixado para secar por 24 horas em estufa a temperatura constante de 105 °C. O cálculo o teor de umidade foi realizado de acordo com a Equação 1:

$$\% \text{ umidade} = \left(\frac{A_{ta} - A_{105^{\circ}\text{C}}}{A_{ta}} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo:

% umidade = teor de umidade;

A_{ta} = massa da amostra seca a temperatura ambiente;

$A_{105^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 105 °C.

Após a medida do teor de umidade, a mesma cápsula de porcelana contendo a mesma amostra foi colocada em uma mufla por quatro horas a uma temperatura constante de 550 °C para estimativa da MO. O cálculo o teor de MO foi realizado de acordo com a Equação 2:

$$\% MO = \left(\frac{A_{105\text{ }^{\circ}\text{C}} - A_{550\text{ }^{\circ}\text{C}}}{A_{105\text{ }^{\circ}\text{C}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

sendo:

% MO = teor de matéria orgânica;

$A_{105\text{ }^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 105 °C;

$A_{550\text{ }^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 550 °C.

Após a medida do teor de MO, a mesma cápsula de porcelana contendo a mesma amostra foi colocada em uma mufla por duas horas a uma temperatura constante de 1000 °C para estimativa do teor de perda ao fogo. O cálculo o teor de PF foi realizado de acordo com a Equação 3:

$$\% PF = \left(\frac{A_{550\text{ }^{\circ}\text{C}} - A_{1000\text{ }^{\circ}\text{C}}}{A_{105\text{ }^{\circ}\text{C}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

sendo:

% PF = teor de perda ao fogo;

$A_{550\text{ }^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 550 °C;

$A_{1000\text{ }^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 1000 °C.

Todas as etapas deste procedimento foram repetidas até a obtenção da massa constante (HEIRI et al., 2001).

3.3.5 Cinética de resfriamento

Mesmo não estando completamente esclarecidos os mecanismos de ação da peloterapia, admite-se que um dos fatores de grande importância seja o calor, já que de há muito tempo se conhece o efeito analgésico e anti-inflamatório das aplicações locais de calor (COZZI et al., 2015). Devido a isso, é importante verificar a capacidade de retenção de calor do peloide, que é conhecida como cinética de resfriamento (CR), ou seja, conhecer tempo que o peloide perde calor para o meio ambiente.

O teste de CR foi realizado nas águas utilizadas para maturação das argilas, água deionizada a fim de utilizá-la como parâmetro de comparação, argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Essa determinação foi realizada seguindo o procedimento adaptado de ARMIJO (1991) e RAMBAUD et al., (1986) realizado por POZO et al., (2013). Para essa análise, 80 g de amostra de água, argila ou peloide úmido (assim como coletado) foram colocadas em recipiente de Teflon® de aproximadamente 75 cm³ (Figura 11a) e fechada com tampa do mesmo material, em seguida foi aquecido a 60 °C, colocado em banho maria a 37 °C (Figura 11b) e observado a cada dois minutos o arrefecimento até a estabilização da temperatura. Também foi medido o tempo de resfriamento de 47 °C a 37 °C visto que este é o intervalo de temperatura de aplicação de peloides em pacientes.

Nas argilas sem maturação, por estarem secas, foi feita uma mistura de argila e água deionizada para realizar o teste.

Figura 11 – Pote de Teflon® de aproximadamente 75 cm³ (a) e banho maria (b) utilizados para realizar a cinética de resfriamento nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas.

Fonte: autor da tese.

3.3.6 Área superficial específica

Um estudo sobre a área superficial específica (ASE) de um peloide se faz importante, pois, segundo muitos autores, o efeito benéfico de tratamento terapêutico com peloide está relacionado a esse parâmetro tanto para ação anestésica como anti-inflamatória (CARRETERO e POZO, 2009; CARRETERO e POZO, 2010; CARRETERO et al., 2006; CARRETERO et al., 2007; IBORRA et al., 2006; LOPEZ-GALINDO e VISERAS, 2004).

Para estimar a ASE foi utilizado um procedimento de titulação adaptado de SEARS, (1956), no qual a 0,5 g de argila ou peloide secos e macerados a 100 mesh foi adicionado 150 ml de água ultrapura Milli-Q®, agitado a 50 rotações por minuto (rpm) e seu pH ajustado entre 3 e 3,5 com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹. Após o ajuste, foram adicionados 10 g de cloreto de sódio (NaCl). Esta solução foi titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente até pH 4 e em seguida até pH 9. A variação de volume necessária para aumentar o pH da solução de 4 para 9 foi utilizada para calcular a área superficial de acordo com a Equação 4:

$$S = 32V - 25 \quad (4)$$

sendo:

S = área superficial específica em m² g⁻¹;

V = volume (ml) utilizado para aumentar o pH da solução de 4 para 9.

A Figura 12 ilustra a montagem da bancada com os equipamentos para a realização da ASE.

Figura 12 – Ilustração da montagem da bancada com os equipamentos para a realização da área superficial específica nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: autor da tese.

3.4 Caracterização radiológica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

3.4.1 Espectrometria gama

A espectrometria gama é um método não destrutivo e multielementar que consiste da detecção da radiação gama emitida pelos núclídeos naturalmente presentes na amostra. O fóton emitido pela amostra interage com o detector para produzir um pulso. Cada pulso é amplificado, analisado e distribuído de acordo com a sua altura, produzindo um histograma de contagens por unidade de energia, dos fótons incidentes. Este histograma constitui o espectro da amostra e à medida que as contagens vão se acumulando os picos podem ser identificados por sua energia e, desta forma, os núclídeos também são identificados e quantificados, uma vez que o sistema tenha sido calibrado (GILMORE e HEMINGWAY, 1995).

As concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Th e ^{40}K foram medidas com um detector de germânio hiperpuro, da marca Canberra, modelo GX2020 (Figura 13). Para realizar as medidas o detector foi calibrado utilizando-se padrões certificados com atividade conhecida.

Figura 13 – Detector de germânio hiperpuro da marca Canberra, modelo GX2020, utilizado para realização da espectrometria gama nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: autor da tese.

Para realizar as análises, as amostras de argilas ou peloides previamente secas foram colocados e selados em frascos de polietileno de aproximadamente 40 cm³ (Figura 14). Após a selagem foi aguardado quatro semanas para realizar as medições, afim de garantir o equilíbrio radioativo entre o ²²⁶Ra e seus produtos de decaimento de meia vida curta. A concentração de atividade do ²²⁶Ra foi determinada tomando-se o valor médio de três fotopicos de seus núclídeos filhos: ²¹⁴Pb (351,9 keV) e ²¹⁴Bi (609,3 keV e 1120,3 keV). O ²²⁸Ra foi medido pela intensidade dos picos de 338,3 keV e 911,2 keV do ²²⁸Ac. A concentração de atividade do ²²⁸Th foi determinado tomando-se o valor médio dos dois fotopicos de seus radionuclídeos filhos: ²¹²Pb (238,6 keV) e ²¹²Bi (727 keV). O ²¹⁰Pb foi medido através do seu fotopico de 46,5 keV e o ⁴⁰K foi determinado diretamente através de seu fotopico com energia de 1460 keV.

A correção de autoabsorção foi aplicada porque a atenuação para raios gama de baixa energia é altamente dependente da composição da amostra (CUTSHALL et al., 1983).

Figura 14 – Frasco de polietileno de aproximadamente 40 cm³ utilizado para selar amostra para realização da espectrometria gama.

Fonte: autor da tese.

3.5 Caracterização elementar das argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas utilizadas para maturação das argilas e demais pontos de acesso

3.5.1 Análise por ativação neutrônica instrumental

A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de elementos-traço. Esta técnica permite a determinação simultânea de muitos elementos, com alta sensibilidade, especificidade (habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua o sinal obtido com o elemento analisado) e seletividade (possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais da mesma natureza), sendo possível a determinação de concentrações, com exatidão e precisão, em níveis de ng g^{-1} até porcentagem. (GREENBERG et al., 2011).

Esta técnica consiste no bombardeamento de um dado material, por nêutrons, seguido da medida da radioatividade induzida. O método baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo, produzindo um núcleo composto, em estado excitado, que irá decair de acordo com a meia vida do nuclídeo formado, através de uma variedade de formas (Figura 15). A reação (n, γ) é a mais comumente empregada devido a sua maior probabilidade de ocorrência, tanto com nêutrons térmicos como com nêutrons epitérmicos. As atividades induzidas são determinadas por meio de detectores semicondutores que possuem grande capacidade para medir e discriminar as energias dos raios gama emitidos pelos núcleos excitados.

Figura 15 – Diagrama ilustrando o processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo seguido de emissão de raios gama.

Fonte: modificado de NMI, (2020).

A intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do elemento na amostra e, uma vez que, cada radioisótopo, produzido no processo de ativação, possui características próprias de emissão (meia vida e energia das partículas ou radiação gama), é possível efetuar determinações por meio de comparação com a atividade medida em materiais de referência certificados e padrões sintéticos pipetados (FEI et al., 2010; MOREIRA, et al., 2008).

No método comparativo (BOSTELMANN, 2006; MOREIRA, 2010) que foi utilizado neste trabalho, a concentração é determinada pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada com as áreas dos picos dos mesmos elementos nos espectros dos materiais de referência que foram irradiados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a Equação 5:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} m_a} \quad (5)$$

sendo:

C_{ai} = concentração do elemento i na amostra (mg kg^{-1} ou %);

C_{pi} = concentração do elemento i no material de referência (mg kg^{-1} ou %);

A_{ai} = atividade do elemento i na amostra (cps);

A_{pi} = atividade do elemento i no material de referência (cps);

m_a e m_p = massas da amostra e do material de referência, respectivamente (g);

λ = constante de decaimento do radioisótopo formado (t^{-1});

$t_a - t_p$ = diferença de tempo entre as contagens da amostra e do material de referência, respectivamente (min).

Como padrões, foram utilizados materiais de referência certificados (MRC) de matrizes geológicas *Syenite Table Mountain* (STM-2) do *United States Geological Survey* (USGS), *Estuarine Sediment* (1646a) do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), *Marine Sediment* (MESS-3) do *National Research Council Canada* (NRCC) e padrões sintéticos provenientes de soluções-padrão (PP) SPEX CERTIPREP - *Inorganic and Organic Certified Reference Materials*, EUA, pipetadas em papel de filtro para determinação das concentrações dos elementos nas amostras e para o controle da qualidade analítica, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Materiais de referência empregados para determinação elementar e garantia da qualidade analítica da análise por ativação neutrônica instrumental.

Matriz	Material	Fabricante
Geológico	Syenite, Table Mountain (STM-2)*	USGS
	Estuarine Sediment (1646a)*	NIST
	Marine Sediment (MESS-3)#	NRCC
Sintético	Solução monoelementar	SPEX CERTIPREP

* MRC utilizado para irradiação de longa duração.

MRC utilizado para irradiação de curta duração.

Fonte: autor da tese.

Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações dos elementos nos materiais de referência (USGS STM-2, NIST 1646a e MESS-3) e padrão pipetado utilizado para INAA.

3.5.1.1 Preparação das amostras de argilas e peloides para irradiação

Para a irradiação longa (8 horas) foram pesados, numa balança analítica Shimadzu, modelo AUW 220D, em saquinhos de polietileno, previamente

limpos com acetona, aproximadamente 150 mg de amostra de argila ou peloide secos e macerados a 150 mesh (Figura 16a). Em seguida, os invólucros foram selados e embalados em folha de alumínio. As amostras foram acondicionadas em cápsula de alumínio, denominadas “coelhos”, fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons (Figura 16b).

Para irradiação curta (20 segundos) foram pesados em saquinhos de polietileno, previamente limpos com acetona, aproximadamente 50 mg de amostras de argila ou peloide secos e macerados a 150 mesh (Figura 17a). Em seguida, os invólucros foram selados e embalados em papel fino de celulose. As amostras foram acondicionadas em cápsula de polietileno de elevada pureza, também denominadas “coelhos”, fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons (Figura 17b). As amostras foram submetidas à irradiação por 20 segundos, tempo estabelecido em estudos preliminares para determinação dos elementos de interesse.

Figura 16 – Ilustração dos processos para preparação das amostras de argilas, peloides artificiais e peloides naturais para irradiação de longa duração: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (a), invólucros selados, embalados em folha de alumínio e acondicionados em cápsula de alumínio para irradiação (b).

Fonte: autor da tese.

Figura 17 – Ilustração dos processos para preparação das amostras de argilas, peloides artificiais e peloides naturais para irradiação de curta duração: acondicionamento das amostras em saquinhos de polietileno (a), invólucros selados, embalados em papel de celulose e acondicionamento em cápsula de polietileno (b).

Fonte: autor da tese.

3.5.1.2 Preparação das amostras de água para irradiação

Para a irradiação, aproximadamente 100 g de amostra água foram pesados em béquer de vidro de 250 ml. Após a pesagem as amostras foram levadas a evaporação em chapa aquecedora em temperatura de 40 °C até a secagem quase total. O volume restante foi pipetado em potes de polipropileno com capacidade de aproximadamente 2 ml (Figura 18) e deixados secar em luz de infravermelho (Figura 19). Em seguida, os potes foram embalados com fita adesiva transparente, e em folha de alumínio para irradiação longa (8 horas) e papel fino de celulose para irradiação curta (20 segundos). Para irradiação longa, as amostras foram acondicionadas em cápsula de alumínio (Figura 20a) e para irradiação curta as amostras foram acondicionadas em capsulas de polietileno de elevada pureza (Figura 20b).

Tabela 4 – Elementos presentes e suas concentrações (conc. $\pm$ incerteza em mg kg^{-1} ou %) ou valor informativo, nos materiais de referência, USGS STM-2, NIST 1646a, NRCC MESS-3 e nos padrões pipetados (PP) utilizados para INAA.

Elemento	USGS STM-2 ¹	NIST 1646a ²	NRCC MESS-3 ³	PP [#]
As	-	6,23 $\pm$ 0,21	-	50 $\pm$ 5
Ba	639 $\pm$ 61	210 [†]	-	400 $\pm$ 40
Br	-	-	-	50 $\pm$ 5
Ca (%)	0,78 $\pm$ 0,03	0,519 $\pm$ 0,020	-	0,4 $\pm$ 0,04
Ce	256 $\pm$ 23	34 [†]	-	20 $\pm$ 2
Co	-	5 [†]	-	2,5 $\pm$ 0,25
Cr	-	40,9 $\pm$ 1,9	-	20 $\pm$ 2
Cs	1,52 $\pm$ 0,06	-	-	2,5 $\pm$ 0,25
Eu	3,45 $\pm$ 0,25	-	-	1 $\pm$ 0,1
Fe (%)	3,77 $\pm$ 0,09	2,008 $\pm$ 0,039	-	0,1 $\pm$ 0,01
Hf	27 $\pm$ 0,8	-	-	5 $\pm$ 0,5
K (%)	3,38 $\pm$ 0,17	0,864 $\pm$ 0,016	-	0,2 $\pm$ 0,02
La	154 $\pm$ 11	17 [†]	-	25 $\pm$ 2,5
Lu	0,60 $\pm$ 0,04	-	-	1 $\pm$ 0,1
Mg (%)	-	-	1,6 [†]	0,05 $\pm$ 0,005
Mn	-	-	324 $\pm$ 12	50 $\pm$ 5
Na (%)	6,61 $\pm$ 0,38	0,741 $\pm$ 0,017	-	0,1 $\pm$ 0,01
Nd	81 $\pm$ 4,8	15 [†]	-	100 $\pm$ 10
Rb	114 $\pm$ 11	38 [†]	-	50 $\pm$ 5
Sb	-	0,3 [†]	-	20 $\pm$ 2
Sc	-	5 [†]	-	1 $\pm$ 0,1
Se	-	-	-	50 $\pm$ 5
Sm	12,0 $\pm$ 0,9	-	-	5 $\pm$ 0,5
Ta	16 $\pm$ 1,1	-	-	20 $\pm$ 2
Tb	1,38 [†]	-	-	10 $\pm$ 1
Th	27 $\pm$ 5	5,8 [†]	-	5 $\pm$ 0,5
Ti (%)	-	-	0,44 $\pm$ 0,06	0,01 $\pm$ 0,001
U	7,6 [†]	2 [†]	-	20 $\pm$ 2
V	-	-	243 $\pm$ 10	1 $\pm$ 0,1
Yb	4,2 $\pm$ 0,8	-	-	10 $\pm$ 1
Zn	223 $\pm$ 19	48,9 $\pm$ 1,6	-	100 $\pm$ 10
Zr	1280 $\pm$ 62	-	-	2000 $\pm$ 200

[†] valor de informação. [#] valor de incerteza estabelecido em 10 %.

- concentração do elemento não determinada pelo fabricante.

Fonte: ¹USGS STM-2. ²NIST 1646a. ³NRC.CNRC.

Figura 18 – Potes de polipropileno utilizados para irradiação de curta e longa duração das amostras de água.

Fonte: autor da tese.

Figura 19 – Ilustração da secagem das amostras de água em luz infravermelho para irradiação longa e curta.

Fonte: autor da tese.

Figura 20 – Ilustração dos processos para preparação das amostras de água para irradiação longa (a) e curta (b).

Fonte: autor da tese.

Para as análises de água foram utilizados padrões sintéticos provenientes de soluções-padrão SPEX CERTIPREP com concentrações conhecidas. Os padrões também foram pipetados em potes de polipropileno e deixados secar em luz de infravermelho.

3.5.1.3 Preparação dos materiais de referência certificados e padrões sintéticos pipetados para irradiação

Para irradiação dos materiais de referência certificados foram pesados aproximadamente 120 mg, para irradiação longa, e aproximadamente 50 mg, para irradiação curta. Os MRCs foram preparados conforme descrito no item 3.5.1.1.

Para a preparação dos padrões sintéticos pipetados (PP), as soluções-padrão SPEX CERTIPREP foram pipetadas em papel filtro, da marca Whatman, com pipetas volumétricas calibradas e secas em luz de infravermelho (Figura 21). Após a secagem, as amostras foram armazenadas em invólucros de polietileno previamente limpos com acetona. Para irradiação longa e curta, foi seguido o mesmo procedimento descrito no item 3.5.1.1.

Figura 21 – Ilustração do preparo de soluções-padrão SPEX CERTIPREP pipetados em papel de filtro secando com luz artificial.

Fonte: autor da tese.

3.5.1.4 Irradiações e medidas das amostras de argilas, peloides artificiais, peloides naturais e águas

Todas as amostras e padrões foram irradiados no Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP sob um fluxo de nêutrons térmicos (energia média de 0,025 eV) de 1 a $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Foram realizadas duas séries de irradiação de acordo com o tempo de decaimento de cada radionuclídeo de interesse formado na amostra, conhecido como irradiação longa e irradiação curta.

A irradiação longa é empregada para determinação das concentrações dos radionuclídeos de meia vida longa e intermediária (As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr). Para esta irradiação, as amostras, os materiais de referência certificados e os padrões sintéticos, acondicionados nos coelhos, foram completamente vedados, posicionados próximos ao núcleo do reator e expostos ao fluxo de nêutrons especificado por um período de oito horas.

Nesta irradiação foram realizadas duas séries de medidas da radioatividade. A primeira foi feita após sete dias de decaimento, para determinação dos elementos As, Br, K, La, Na, Nd, Sb, Sm, Tb, U e Yb. A segunda, foi feita após 15 dias de decaimento para determinação dos elementos Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Lu, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Zn e Zr.

A irradiação curta foi empregada para determinar os radionuclídeos de meias vidas curtas (da ordem de alguns minutos a poucas horas) para determinação das concentrações dos elementos Mn, Mg, Ti e V. Para realização, as amostras, os materiais de referência e os padrões sintéticos pipetados, acondicionados nos coelhos, foram completamente vedados e irradiados por 20 segundos sob fluxo da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O tempo de decaimento na irradiação curta variou de 2 a 20 minutos.

A medida da atividade gama induzida nas amostras, nos materiais de referência e padrões sintéticos foi feita utilizando um detector de germânio hiperpuro da marca EG & Ortec, modelo GEM20190-P (Figura 22).

Figura 22 – Detector de germânio hiperpuro da marca EG & Ortec, modelo GEM20190-P, utilizado para realizar a medida da atividade gama induzida nas amostras, nos materiais de referência e nos padrões sintéticos.

Fonte: autor da tese.

Os MRCs descritos no item 3.5.1 e padrões pipetados foram irradiados juntamente com as amostras para a verificação da metodologia empregada para determinação multielementar pela INAA.

Para as irradiações longas, após 7 e 15 dias de decaimento, o tempo de contagem foi de 120 minutos para as amostras de argila e peloides e de 90 minutos para os MRCs e PP.

Para as irradiações curtas, as contagens foram feitas durante 2 minutos tanto para as amostras como para os MRCs e padrões sintéticos.

A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa VISPECT2 (NETO et al., 2014) e os cálculos foram feitos em planilha de Microsoft Excel®.

3.5.1.5 Parâmetros da INAA

3.5.1.5.1 Limite de detecção e limite de quantificação da INAA

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído.

O limite de detecção também é considerado como a menor concentração do analito que um procedimento analítico específico pode detectar com segurança. Sendo também definido como a concentração mínima na qual uma substância pode ser medida e declarada, a um determinado grau de confiança, de que a concentração do analito é maior que zero.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para INAA, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para as análises das amostras de água, argilas e peloides, foram calculados utilizando cinco amostras dos materiais de referência USGS STM-2, NIST 1646a e NRCC MESS-3. O LD e LQ são calculados utilizando as Equações 6 e 7, respectivamente (CURRIE, 1999).

$$LD = \frac{3V\sigma}{TC} \quad (6)$$

sendo:

LD = limite de detecção;

σ = desvio padrão da contagem da radiação de fundo;

V = valor certificado (mg kg^{-1});

T = tempo de contagem (s);

C = contagem do fotopico do elemento de interesse.

$$LQ = 3LD \quad (7)$$

sendo:

LQ = limite de quantificação;

LD = limite de detecção.

3.5.1.5.2 Precisão e exatidão da INAA

Como dito anteriormente, os MRCs utilizados foram USGS STM-2, NIST 1646a irradiação de longa duração e NRCC MESS-3 para irradiação de curta duração. Os padrões sintéticos pipetados (PP) foram utilizados em ambas as irradiações.

A avaliação da exatidão alcançada na determinação da concentração dos elementos nas amostras de água, argilas e peloides foi realizada a partir do critério de *En-score* (EURACHEM, 2011; INMETRO, 2010; KONIECZKA; NAMIEŚNIK, 2018) conforme a Equação 8:

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{u_{x_{lab}}^2 + u_{x_{ref}}^2}} \quad (8)$$

sendo:

$E_n = E_n\text{-score}$;

X_{lab} = resultado obtido (mg kg^{-1});

X_{ref} = valor de referência descrito no certificado (mg kg^{-1});

$u_{x_{lab}}$ = incerteza combinada do resultado obtido;

$u_{x_{ref}}$ = incerteza combinada do valor de referência.

Considera-se para a técnica de INAA que um resultado é satisfatório quando os valores de *En* estão entre -1 e 1. Esta condição garante que um resultado individual da amostra controle (material de referência) está dentro do intervalo de confiança de 95% do valor verdadeiro ou aceito.

3.5.2 Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite

A análise pela técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS) teve por objetivo a determinação da concentração de Cd, Cu, Ni e Pb nas amostras de água, argilas e peloides.

Este método é sensível para a determinação quantitativa de mais de 60 elementos, a partir da medida da intensidade da radiação transmitida convertida em um sinal analítico por um detector. Os limites de detecção para GF AAS são da ordem de parte por milhão (ppm) a parte por bilhão (ppb) (SKOOG et al., 2007).

Nesta técnica, a amostra é exposta à radiação emitida por uma lâmpada com comprimentos de onda específicos, cujas energias dos fótons são exatamente as mesmas que podem ser absorvidas pelos átomos livres do

elemento de interesse. Existe uma lâmpada para cada elemento que se deseja determinar. A luz dirigida através da nuvem do elemento atomizado em uma chama ou cubeta de forno de grafite passa por um monocromador até atingir o detector. A quantidade de energia absorvida naquele comprimento de onda específico é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra (SUSSA, 2017).

3.5.2.1 Procedimento experimental para as análise de Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS

Para determinação da concentração dos elementos Cd, Cu, Ni e Pb, as amostras necessitam de digestão prévia. As amostras foram digeridas em micro-ondas, por sua eficiência, rapidez e baixa contaminação.

Para esta análise foram pesadas, em tubos de Teflon®, alíquotas de aproximadamente 200 mg de amostra de argila ou peloides secos e macerados a 150 mesh. Em seguida foram adicionados 1 ml de HNO₃ concentrado, 3 ml de HCl concentrado e 2 ml de ácido fluorídrico (HF) concentrado.

Posteriormente, as amostras foram submetidas à digestão a frio, por 24 horas e em seguida colocadas em forno de micro-ondas da marca CEM, modelo MARS 6 (Figura 23).

Figura 23 – Micro-ondas da marca CEM, modelo MARS 6, utilizado para abertura total das amostras das argilas e peloides.

Fonte: autor da tese.

Após a digestão e resfriamento dos tubos, as amostras e os materiais de referência foram filtrados em papel de filtro da marca Vetec (filtração média) (Figura 24), com auxílio de funil de vidro, diretamente em tubos tipo falcon de 15 ml e o volume dos tubos foi completado com água ultrapura Milli-Q®.

Figura 24 – Ilustração do processo de filtração das amostras de argilas e peloides após a digestão em micro-ondas.

Fonte: autor da tese.

As amostras digeridas, juntamente com os materiais de referência foram analisadas no equipamento de GF AAS modelo Aanalyst 800 da Perkin Elmer (Figura 25) no Laboratório de Absorção Atômica do CERPq/IPEN para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb.

O mesmo procedimento foi realizado nos MRCs HISS-1 e MESS-3 ambos do NRCC para controle de qualidade dos resultados.

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações dos elementos Cd, Cu, Ni e Pb nos materiais de referência NRCC MESS-3 e NRCC HISS-1 utilizados para GF AAS.

Para a medida das amostras de água por GF AAS não foi necessário tratamento prévio.

Figura 25 – Equipamento de espectrometria de absorção atômica por forno de grafite da marca Perkin Elmer, modelo Aanalyst 800, utilizado para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb.

Fonte: autor da tese.

Tabela 5 – Elementos presentes e suas concentrações (conc. $\pm$ incerteza em mg kg^{-1}) nos MRCs NRCC MESS-3 e NRCC HISS-1 utilizados para espectrometria de absorção atômica por forno de grafite.

Elemento	NRCC MESS-3	NRCC HISS-1
Cu	$33,9 \pm 1,6$	$2,29 \pm 0,37$
Cd	$0,24 \pm 0,01$	$0,024 \pm 0,009$
Ni	$46,9 \pm 2,2$	$2,16 \pm 0,29$
Pb	$21,1 \pm 0,7$	$3,13 \pm 0,40$

Fonte: NRC.CNRC.

Antes de realizar as medidas de Cd, Cu, Ni e Pb, foram preparadas soluções destes elementos a partir de soluções estoque (SE) e de solução de HNO_3 0,2% (v/v) (Merck), usado como diluente, para construção da curva de calibração do equipamento. Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações das soluções padrão que foram preparadas.

Tabela 6 – Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) das soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação de Cd, Cu, Ni, Pb.

Soluções de calibração	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Cd	Cu	Ni	Pb
Branco	0	0	0	0
SE-1	1,39	40,50	5,49	6,11
SE-2	2,79	81	13,73	12,22
SE-3	4,18	121,51	27,46	18,33
SE-4	5,58	162,02	41,19	24,43
SE-5	6,97	202,52	54,91	30,54

Fonte: autor da tese.

3.5.2.2 Parâmetros da GF AAS

3.5.2.2.1 Limite de detecção e limite de quantificação da GF AAS

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para AAS, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para as análises das amostras de água, argilas e peloides foram calculados utilizando dez medidas de água ultrapura Milli-Q®. O LD e LQ são calculados utilizando as Equações 9 e 10, respectivamente (WELZ; SPERLING, 1999).

$$LD = \frac{2,82\sigma}{a} \quad (9)$$

$$LQ = \frac{9\sigma}{a} \quad (10)$$

sendo:

LD = limite de detecção;

σ = desvio padrão da quantificação de dez brancos analíticos;

a = coeficiente angular da curva de calibração;

LQ = limite de quantificação.

Os resultados obtidos a partir dessas equações estão em ng ml^{-1} e foram convertidos para mg kg^{-1} , para isso os limites foram multiplicados pelo volume final da solução e dividido pela massa. Devido a essa conversão final, os métodos para a determinação dos elementos por GF AAS na água, argilas/peloides e extração¹ possuem limites diferentes.

3.5.2.2.2 Precisão e exatidão da GF AAS

A avaliação da exatidão alcançada na determinação da concentração dos elementos Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS nas amostras de água, argilas e peloides foi realizada utilizando os MRCs NRCC MESS-3 e NRCC HISS-1 adotando o mesmo critério de E_n -score descrito no item 3.5.1.5.2.

¹ O procedimento de extração com suor artificial está explicado no item 3.6.

3.5.3 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva, multielementar, que permite a determinação de vários elementos em uma ampla faixa de números atômicos, além de ser rápida e de baixo custo. Os elementos presentes na amostra são determinados pelas intensidades dos raios X característicos emitidos após estes serem bombardeados por raios X com energia suficiente (PRANDEL et al., 2014).

A técnica da FRX quantifica alguns elementos na forma de óxidos. Neste trabalho foi feita a determinação das concentrações dos seguintes elementos e óxidos: Al_2O_3 , As_2O_3 , Br, CaO, Cl, Co_2O_3 , CuO, F_2O_3 , K_2O , MgO, MnO, Na_2O , Nb_2O_3 , NiO, P_2O_5 , PbO, Rb_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , SrO, TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 .

As análises nas amostras de argilas e peloides foram enviadas e realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN. Para determinação dos elementos maiores por FRX foi utilizado um espectrômetro por dispersão de comprimento de onda, marca Rigaku Co., modelo RIX 3000 (Figura 26) com tubo de ânodo de Rh, janela de Be de 75 μm , voltagem máxima de aceleração de 60 kV, detector cintilador de Na/Tl com contador de fluxo proporcional. Para a realização das medidas, à 1,8 g de amostra seca e macerada a 100 mesh foram adicionados 0,2 g de cera em pó (de grau analítico, marca HOECHST). Esta mistura foi homogeneizada em um moinho e prensada na forma de pastilha com auxílio de uma prensa hidráulica. Os parâmetros fundamentais do método foram avaliados e aplicados para a correção dos efeitos de absorção/excitação. A metodologia foi avaliada usando os materiais de referência certificados 2709a San Joaquin Soil e 2711a Montana Soil 2, ambos provenientes do NIST (SILVA et al., 2016).

Figura 26 - Espectrômetro por dispersão de comprimento de onda da marca Rigaku Co., modelo RIX 3000, utilizado para realizar a fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: IPEN, 2020.

3.6 Procedimento para a extração com suor artificial e para análise da solução extraída

A lama maturada é aplicada em diferentes partes do corpo ou nele todo, com propósitos terapêuticos ou estéticos, e na maioria dos casos o peloide é aplicado a quente e mantido aquecido (entre 37 °C e 47 °C). Nestas aplicações forma-se uma interface entre o peloide a pele do indivíduo em tratamento, na qual a transpiração desempenha um importante papel. Nesta interface pode ocorrer troca de elementos essenciais ou elementos tóxicos, ou seja, íons podem ser trocados entre o peloide e a pele e vice-versa (CARRETERO et al., 2010).

Desta forma foi aplicado argilas, peloides naturais e peloides artificiais um procedimento utilizando uma solução de composição semelhante ao suor composta por solução de NaCl 0,5% em massa, ácido láctico ($C_3H_6O_3$) 0,1% em massa, ureia (CH_4N_2O) 0,1% em massa e solução de amônia (NH_3) 1% em volume.

Para a realização deste procedimento foi adicionado 50 ml de solução de suor artificial em 5 g de argila seca ou peloide úmido, assim como são aplicados nos pacientes. A mistura foi agitada a 60 rpm por uma hora. Após a agitação, a solução foi separada do resíduo por centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos, filtradas para garantir a separação total do corpo de fundo da solução extraída, avolumadas para 50 ml em recipientes de polietileno tipo falcon (Figura

27) e foram adicionadas duas gotas de HNO_3 de grau analítico a fim de manter o pH em aproximadamente 2 (CARRETERO et al., 2010).

Na solução extraída foram determinadas as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Yb e Zn por INAA e Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS.

Figura 27 – Recipientes de polietileno tipo falcon utilizados para armazenar a solução resultante após a extração com suor artificial.

Fonte: autor da tese.

3.6.1 Preparo para análise da solução extraída por suor artificial

Para realizar a INAA na solução obtida após a extração com suor artificial, aproximadamente 1 g foi pipetada em papel filtro Whatman com pipetas volumétricas calibradas e secas em luz de infravermelho. Após a secagem as amostras foram armazenadas em invólucros de polietileno previamente limpos em Extran, solução de HNO_3 e água ultrapura Milli-Q®. Para irradiação e determinação da concentração dos elementos foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 3.5.1.1.

Para realizar a GF AAS foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 3.5.2.1.

3.7 Teor de sólidos totais nas amostras de água provenientes dos locais de maturação

Para a determinação do teor de sólidos totais (ST) foi adotado o seguinte procedimento: pesou-se 100 g da água em béquer de vidro previamente seco em estufa a 100 °C por uma hora e evaporou-se em chapa aquecedora a 100 °C. Após a evaporação o béquer foi pesado e em seguida levado a estufa a 180 °C por uma hora e pesado novamente (HOWARD, 1933).

3.8 Análises estatísticas

3.8.1 Análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey HSD

A Análise de Variância (ANOVA) é uma ferramenta estatística que estuda medidas dependentes de vários tipos de efeitos simultâneos, com o objetivo de decidir quais destes efeitos são realmente significativos. A ANOVA é um teste aplicado para verificar a distribuições de grupos, e aplicado quando se tem três ou mais grupos de amostras independentes.

A ANOVA foi aplicada para verificar a hipótese de igualdade da maturação das argilas nas diferentes águas levando em conta os diferentes tempos de maturação em relação as argilas não maturadas. Para os resultados da ANOVA que apresentaram uma diferença significativa ($p < 0,05$) foi aplicado um teste a posteriori, o teste de Tukey *honestly significant difference* (HSD) para saber entre quais fatores essa diferença significativa era encontrada. O teste de Tukey HSD realiza a comparação de todos os pares de médias (ESTATCAMP, 2020; SUSSA, 2017).

Para realização da ANOVA e teste Tukey HSD foi empregado o software Action Stat 3.7.

3.8.2 Análise de agrupamento hierárquico

As técnicas de agrupamento são utilizadas com o objetivo de investigar as relações existentes dentro de um conjunto multivariado, no qual, parte do princípio de que nenhuma caracterização é conhecida. A análise de agrupamento hierárquico (AAH) foi utilizada para explorar as similaridades entre as amostras e/ou variáveis, definindo-as em grupos ou clusters. Para a AAH, adotou-se a

distância euclidiana como medida de similaridade e o método de Ward para ligar os casos entre si.

Esse método possui a tendência de formar grupos com alto grau de homogeneidade interna, ou seja, dentro dos agrupamentos e, também, elevada heterogeneidade externa entre os agrupamentos. Com isso, se bem sucedida a análise, estes agrupamentos estarão apresentando graficamente os objetos dentro dos agrupamentos próximos, enquanto os agrupamentos externos estarão distantes. Para representar o agrupamento hierárquico foi utilizado o dendrograma, que é a forma gráfica mais comumente empregada (FREITAS et al., 2011; PAYE et al., 2012; SUSSA, 2017).

Uma análise de fatores foi aplicada para determinar quais elementos que apresentam maior contribuição para a variância observada nas amostras.

Para realização da AAH e análise de fatores foi empregado o software STATISTICA 7.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros da INAA

4.1.1 Resultados do limite de detecção e limite de quantificação da INAA

Na Tabela 7 são apresentadas as médias dos valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), calculados para os elementos determinados nos materiais de referência USGS STM-2, NIST 1646a e NRCC MESS-3 e PP para análise de argila, peloides e na última coluna são mostrados o LD e LQ para análise das águas.

Tabela 7 – Valores de LD e LQ, em mg kg⁻¹, para INAA, obtidos para os elementos nos MRCs USGS STM-2, NIST 1646a, NRCC MESS-3, PP e nos elementos para análise das águas.

Elemento	USGS STM-2		NIST 1646a		NRCC MESS-3		PP		ÁGUA	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
As	-	-	1,0	3	-	-	0,14	0,42	0,002	0,006
Ba	53	159	53	160	-	-	18	55	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	0,22	0,67	0,002	0,006
Ca	2208	6624	578	1733	-	-	54	163	-	-
Ce	0,9	2,7	0,6	1,8	-	-	0,24	0,72	0,002	0,006
Cl	-	-	-	-	-	-	81	244	-	-
Co	-	-	0,15	0,4	-	-	0,56	1,7	0,0003	0,0009
Cr	-	-	1,3	3,8	-	-	0,42	1,3	0,003	0,018
Cs	0,29	0,9	-	-	-	-	1,3	3,9	0,0007	0,0021
Eu	0,05	0,15	-	-	-	-	0,5	1,5	0,0001	0,0003
Fe	125	375	97	291	-	-	37	112	0,002	0,006
Hf	0,16	0,49	-	-	-	-	0,74	2,2	0,0004	0,0012
K	890	2670	-	-	1058	3173	429	1286	0,4	1,2
La	0,62	1,9	0,21	0,6	-	-	0,06	0,17	0,0009	0,0027
Lu	0,03	0,09	-	-	-	-	0,34	1,02	0,0001	0,0003
Mg	-	-	-	-	4945	14834	5	16	0,01	0,03
Mn	-	-	-	-	2,42	7	0,16	0,48	-	-
Na	109	328	47	140	37	111	3,3	9,8	0,01	0,03
Nd	5	16	5	15	-	-	1,9	5,8	0,02	0,06
Rb	8	23	6	19	-	-	2,1	6,3	0,01	0,03
Sb	-	-	0,105	0,32	-	-	0,3	0,8	0,0005	0,0015
Sc	-	-	0,022	0,07	-	-	0,2	0,6	-	-
Se	-	-	0,20	0,6	-	-	0,24	0,71	0,002	0,006
Sm	0,07	0,21	-	-	-	-	0,06	0,17	0,0002	0,0006
Ta	0,32	1,0	0,21	0,6	-	-	0,09	0,28	-	-
Tb	0,54	1,6	-	-	-	-	0,05	0,2	0,0004	0,0012
Th	0,13	0,39	0,12	0,36	-	-	0,6	1,7	0,0004	0,0012
Ti	-	-	-	-	1647	4940	7	21	-	-
U	2	5	0,6	1,9	-	-	0,2	0,5	0,002	0,006
V	-	-	-	-	13,1	39,3	0,033	0,098	-	-
Yb	0,24	0,7	-	-	-	-	0,03	0,20	0,0005	0,0015
Zn	6	19	5	14	-	-	2	6	0,01	0,03
Zr	88	263	-	-	-	-	29	88	0,3	0,9

- não calculado.

Fonte: autor da tese.

4.1.2 Resultados da precisão e exatidão da INAA

Os valores de concentração obtidos nos MRCs, erro relativo (ER%), desvio padrão relativo (DPR%) e *En-score* para INAA estão apresentados nas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 8 – Resultados obtidos para o MRC USGS STM-2 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA (n=6).

Elemento	USGS STM-2				
	V. certificado	V. obtido	ER (%)	DPR (%)	<i>En-score</i>
Ba	639 $\pm$ 61	653 $\pm$ 40	-2,2	6,0	0,1
Ca (%)	0,78 $\pm$ 0,03	0,74 $\pm$ 0,03	5,3	3,7	-0,7
Ce	256 $\pm$ 23	237 $\pm$ 1	7,5	0,4	-0,6
Cs	1,51 $\pm$ 0,06	1,8 $\pm$ 0,2	-17,2	9,8	1,0
Eu	3,45 $\pm$ 0,25	2,321 $\pm$ 0,008	32,7	0,4	-3,2
Fe (%)	3,77 $\pm$ 0,09	3,69 $\pm$ 0,02	2,0	0,6	-0,6
Hf	27 $\pm$ 0,8	34,00 $\pm$ 0,083	-20,0	0,4	4,7
K (%)	3,38 $\pm$ 0,17	3,0 $\pm$ 0,4	10,6	13,5	-0,6
La	154 $\pm$ 11	150,8 $\pm$ 0,4	2,1	0,3	-0,2
Lu	0,6 $\pm$ 0,04	0,57 $\pm$ 0,01	5,3	1,7	-0,5
Na (%)	6,61 $\pm$ 0,38	6,63 $\pm$ 0,06	-0,2	0,9	0,03
Nd	81 $\pm$ 4,8	81 $\pm$ 3	0,5	4,0	-0,01
Rb	114 $\pm$ 11	122 $\pm$ 3	-6,6	2,1	0,5
Sm	12 $\pm$ 0,9	11,8 $\pm$ 0,04	1,5	0,3	-0,1
Ta	16 $\pm$ 1,1	16 $\pm$ 1	2,8	7,1	-0,2
Tb	1,38 [†]	1,5 $\pm$ 0,2	-	13,2	-
Th	27 $\pm$ 0,5	31,6 $\pm$ 0,1	-16,9	0,4	0,6
U	7,6 [†]	7,9 $\pm$ 0,4	-	4,8	-
Yb	4,2 $\pm$ 0,8	4,24 $\pm$ 0,05	-1,0	1,3	0,04
Zn	223 $\pm$ 19	220 $\pm$ 3	1,2	1,5	-0,1
Zr	1280 $\pm$ 62	1253 $\pm$ 18	2,1	1,4	-0,3

- não calculado.

[†] valor de informação.

Fonte: autor da tese.

Tabela 9 – Resultados obtidos para o MRC NIST 1646a (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA. (n=6).

Elemento	NIST 1646a				
	V. certificado	V. obtido	ER (%)	DPR (%)	En-score
As	6,23 $\pm$ 0,21	6,2 $\pm$ 0,1	-0,2	1,7	0,4
Ba	210 [†]	204 $\pm$ 16	-	7,9	-
Ca (%)	0,519 $\pm$ 0,02	0,48 $\pm$ 0,03	6,7	6,0	-0,8
Ce	34 [†]	35 $\pm$ 1,3	-	3,6	-
Co	5 [†]	4,97 $\pm$ 0,04	-	0,8	-
Cr	40,9 $\pm$ 1,9	39,7 $\pm$ 0,6	3,0	1,6	-0,6
Fe (%)	2,008 $\pm$ 0,039	1,97 $\pm$ 0,02	2,0	0,8	-0,9
K (%)	0,864 $\pm$ 0,016	0,7 $\pm$ 0,1	13,9	15,5	-0,7
La	17 [†]	17,6 $\pm$ 0,3	-1,9	1,7	0,8
Na (%)	0,741 $\pm$ 0,017	0,72 $\pm$ 0,02	2,4	2,6	-0,6
Nd	15 [†]	15,9 $\pm$ 0,8	-	4,9	-
Rb	38 [†]	36 $\pm$ 2	-	4,5	-
Sb	0,3 [†]	0,31 $\pm$ 0,02	-	5,3	-
Sc	5 [†]	2,83 $\pm$ 0,01	-	0,3	-
Se	0,193 $\pm$ 0,028	0,2 $\pm$ 0,1	-24,9	40,2	0,3
Th	5,8 [†]	5,6 $\pm$ 0,2	-	3,4	-
U	2 [†]	1,84 $\pm$ 0,06	-	3,2	-
Zn	48,9 $\pm$ 1,6	50 $\pm$ 1	-1,9	2,1	0,4

- não calculado.

[†] valor de informação.

Fonte: autor da tese.

Tabela 10 – Resultados obtidos para o MRC NRCC MESS-3 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de INAA (n=6).

Elemento	NRCC MESS-3				
	V. Certificado	V. Obtido	ER (%)	DPR (%)	En-score
Mg (%)	1,6 [†]	1,5 $\pm$ 0,1	-	8,3	-
Mn	324 $\pm$ 12	321 $\pm$ 2	-0,9	0,5	-0,2
Ti	4400 $\pm$ 600	3716 $\pm$ 288	-15,5	7,7	-0,9
V	243 $\pm$ 10	181 $\pm$ 6	-25,5	3,4	-4,7

- não calculado.

[†] valor de informação.

Fonte: autor da tese.

Pode-se notar uma boa precisão (DPR%) e exatidão (ER%) com valores inferiores a 10 % para a maioria dos elementos determinados nos MCRs utilizados para verificação das metodologias aplicadas.

Os resultados de *En-score* apresentados foram satisfatórios para a maioria dos elementos, uma vez que os valores se encontram dentro do intervalo

admissível entre -1 e 1, porém, observou-se que os valores de *En* para elementos Eu, Hf, e V apresentaram-se fora do intervalo de -1 e 1, sendo que estes elementos foram tratados com maior atenção nas suas interpretações.

4.2 Parâmetros da GF AAS

4.2.1 Curvas de calibração dos elementos Cd, Cu, Ni e Pb

O sinal analítico foi determinado a partir da área do pico de absorção e utilizou-se o modo de regressão linear para o ajuste da curva. Foram realizados ensaios relacionados à avaliação da linearidade. A determinação da equação de calibração é muito importante tanto em análises de rotina quanto em procedimentos de validação de métodos.

A linearidade das curvas de calibração foi checada tanto de forma visual do gráfico da curva de calibração no momento das medidas, como também pelo coeficiente de correlação linear das curvas, *R* ($r > 0,99$). Dessa forma, as retas obtidas poderão ser consideradas um modelo matemático adequado para o estudo, no qual o sinal do equipamento é diretamente proporcional à concentração dos analitos (SOUZA, 2014).

Na Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb, respectivamente.

Figura 28 – Curva de calibração de Cd obtida por GF AAS.

Fonte: autor da tese.

Figura 29 – Curva de calibração de Cu obtida por GF AAS.

Fonte: autor da tese.

Figura 30 – Curva de calibração de Ni obtida por GF AAS.

Fonte: autor da tese.

Figura 31 – Curva de calibração de Pb obtida por GF AAS.

Fonte: autor da tese.

4.2.2 Resultados do limite de detecção e limite de quantificação da GF AAS

Na Tabela 11 são apresentados os resultados do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) calculados para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb.

Tabela 11 – Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), em mg kg⁻¹, para GF AAS, obtidos para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb.

Elemento	ARGILAS/PELOIDES		EXTRAÇÃO		ÁGUAS	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
Cd	0,012	0,037	0,0012	0,0037	0,00012	0,00037
Cu	0,13	0,41	0,013	0,041	0,0013	0,0041
Ni	0,048	0,15	0,0048	0,015	0,00048	0,00154
Pb	0,045	0,14	0,0045	0,014	0,00045	0,0014

Fonte: autor da tese.

4.2.3 Resultados da precisão e exatidão da GF AAS

Para verificação da confiabilidade dos resultados obtidos por GF AAS foram utilizados os materiais de referência NRCC MESS-3 e NRCC HISS-1.

Os valores de concentração obtidos nos MRCs, erro relativo (ER%), desvio padrão relativo (DPR%) e *En-score* estão apresentados nas Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12 – Resultados obtidos para o MRC NRCC MESS-3 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de GF AAS (n=6).

Elemento	NRCC MESS-3				
	V. certificado	V. obtido	ER (%)	DPR (%)	<i>En-score</i>
Cd	0,24 $\pm$ 0,01	0,189 $\pm$ 0,007	21,1	3,6	-3,6
Cu	33,9 $\pm$ 1,6	32 $\pm$ 4	5,4	11,9	-0,3
Ni	46,9 $\pm$ 2,2	31 $\pm$ 6	33,7	20,5	-1,7
Pb	21,1 $\pm$ 0,7	20 $\pm$ 2	7,3	9,9	-0,5

Fonte: autor da tese.

Tabela 13 – Resultados obtidos para o MRC NRCC HISS-1 (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹) utilizado para a verificação da qualidade dos resultados para a técnica de GF AAS (n=6).

Elemento	NRCC HISS-1				
	V. certificado	V. obtido	ER (%)	DPR (%)	<i>En-score</i>
Cd	0,024 $\pm$ 0,009	0,024 $\pm$ 0,005	0,9	18,8	-0,02
Cu	2,29 $\pm$ 0,37	2,5 $\pm$ 0,2	-10,2	9,8	0,5
Ni	2,16 $\pm$ 0,29	2,2 $\pm$ 0,1	-1,6	4,6	0,1
Pb	3,13 $\pm$ 0,4	3,4 $\pm$ 0,2	-7,5	5,8	0,4

Fonte: autor da tese.

Pode-se notar uma boa precisão (DPR%) e exatidão (ER%) com valores inferiores a 20% para a maioria dos elementos determinados nos materiais de referência utilizados para verificação das metodologias aplicadas.

Os resultados de *En-score* apresentados foram satisfatórios para a maioria dos elementos, exceto para os elementos Cd e Ni no material de referência NRCC MESS-3 que apresentaram valores fora do intervalo de -1 e 1, sendo que estes elementos foram tratados com maior atenção nas suas interpretações.

4.3 Caracterização das águas utilizadas para maturação das argilas e dos demais pontos de acesso à água que os locais possuem

Para a maturação das argilas foram utilizadas águas mineromedicinais provenientes de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e água do mar de Peruíbe. Para avaliar as águas de Águas de Lindóia e Poços de Caldas foram feitas medidas de pH, teor sólidos totais (ST), cinética de resfriamento (CR) e caracterização elementar por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e espectrometria por absorção atômica por forno de grafite (GF AAS). Na água do mar de Peruíbe foi realizada a medida de pH e o teste de CR.

Na Figura 32 e APÊNDICE A são mostrados os resultados das medidas de pH de algumas fontes do Balneário de Municipal de Águas de Lindóia, das três fontes da Thermas Antônio Carlos e da água do mar de Peruíbe.

Figura 32 – Valores de pH obtidos das águas coletadas nas fontes de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe (média $\pm$ desv. padrão) (n=2).

*valor de uma medida.

Fonte: autor da tese.

Foi possível notar que não houve variação no pH entre as fontes do mesmo local tanto para Águas de Lindóia como para de Poços de Caldas, porém se comparado os dois locais há uma pequena variação entre eles. Vale ressaltar que em Águas de Lindóia foi utilizada somente a fonte Filomena para maturar as argilas e em Poços de Caldas foram utilizadas as fontes Chiquinha e Mariquinha. O pH da água da fonte Filomena é 7,7 da água do mar de Peruíbe é 6,88 enquanto o das fontes Mariquinha e Pedro Botelho são mais alcalinos, em torno de 10. Os resultados de pH nas fontes de Águas de Lindóia e da água do mar de Peruíbe são concordantes com o das águas de spas da Espanha (6,4-8,0) estudados por CARRETERO et al., (2010).

Com os resultados obtidos do teor de ST, conforme Figura 33 e APÊNDICE B, foi notado que a água de Poços de Caldas apresenta um teor de ST cerca de dez vezes mais elevado comparado com a água de as fontes Filomena, Beleza, Madame Curie e do emanatório em Águas de Lindóia, porém, da mesma ordem de grandeza das águas das banheiras (BMF, BMQ, BFF, BFQ), fonte FAP e TAE, sendo que estes resultados de ST mais elevados podem estar relacionados ao encanamento que a água desses pontos passam até chegar às torneiras.

Figura 33 – Teor de sólidos totais (média $\pm$ desv. padrão) das águas das fontes de Águas de Lindóia e Poços de Caldas (n=2).

Fonte: autor da tese.

Quanto aos testes de CR, foi notado que a água de Poços de Caldas demorou mais tempo para resfriar de 60 °C a 37 °C, (44 minutos), seguido pela água de Águas de Lindóia (42 minutos) e Peruíbe (36 minutos), para comparação também foi feito o teste em água deionizada, visto que normalmente alguns autores utilizam-na como parâmetros de comparação (LEGIDO et al., 2007) a qual mostrou tempo de resfriamento semelhante ao das águas utilizadas para maturação (40 minutos) no mesmo intervalo de temperatura. Analisando o intervalo de temperatura que normalmente um peloide é aplicado em pacientes (entre 37 °C a 47 °C) os tempos de resfriamento variaram de 26 a 34 minutos, o que acena como positivo para aplicação tópica, já que esta varia de 15 a 25 minutos. Os resultados do teste CR, nas águas analisadas, estão apresentados na Figura 34 e APÊNDICE C.

Figura 34 – Resultados do teste de cinética de resfriamento nas águas utilizadas para maturação das argilas e de água deionizada.

Fonte: autor da tese.

Quanto a caracterização elementar realizada por INAA e GF AAS (Tabela 14) as amostras de água de Águas de Lindóia e Poços de Caldas apresentaram resultados concordantes entre si, com concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, a única exceção foi a fonte Mariquinha (MQ) que apresentou concentrações mais elevadas para praticamente todos os elementos.

Tabela 14 – Concentração (conc. $\pm$ incerteza em $\mu\text{g L}^{-1}$ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em $\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras de água de Águas de Lindóia (fonte FILOMENA e torneiras BFQ, BFF, BMQ, BMF) e Poços de Caldas (PB, MQ, CQ) (n=2).

(continua)

[illegible]

Tabela 14 – Concentração (conc. $\pm$ incerteza em $\mu\text{g L}^{-1}$ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em $\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras de água de Águas de Lindóia (fontes FILOMENA e torneiras BFQ, BFF, BMQ, BMF) e Poços de Caldas (PB, MQ, CQ) (n=2).

(conclusão)

Amostra	Na (%)	Nd	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Se
CQ	18,1 $\pm$ 0,2	22 $\pm$ 7	<LD	<LD	37 $\pm$ 1	0,53 $\pm$ 0,04	0,003 $\pm$ 0,002	<LD
MQ	7,79 $\pm$ 0,02	553 $\pm$ 82	<LD	<LD	1469 $\pm$ 107	<LD	1 $\pm$ 0,2	721 $\pm$ 26
PB	14,67 $\pm$ 0,07	<LD	<LD	<LD	35 $\pm$ 1	0,62 $\pm$ 0,05	<LD	<LD
FILOMENA	4,32 $\pm$ 0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BFF	0,596 $\pm$ 0,005	<LD	<LD	4,5 $\pm$ 0,3	<LD	<LD	<LD	0,08 $\pm$ 0,05
BFQ	0,954 $\pm$ 0,009	15,22 $\pm$ 0,07	<LD	5,2 $\pm$ 0,7	<LD	<LD	<LD	<LD
BMF	0,861 $\pm$ 0,007	230 $\pm$ 21	2,87 $\pm$ 0,08	3,85 $\pm$ 0,09	<LD	<LD	0,002 $\pm$ 0,001	0,03 $\pm$ 0,01
BMQ	0,596 $\pm$ 0,005	18,4 $\pm$ 0,1	<LD	9,7 $\pm$ 0,2	<LD	<LD	0,003 $\pm$ 0,001	<LD
	Ta	Th	Ti	U	Yb	Zn	Zr	
CQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
MQ	8,07 $\pm$ 0,09	<LD	<LD	<LD	1,96 $\pm$ 0,07	70 $\pm$ 1	394 $\pm$ 7	
PB	<LD	<LD	490 $\pm$ 269	0,4 $\pm$ 0,1	<LD	14,2 $\pm$ 0,6	<LD	
FILOMENA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
BFF	0,0412 $\pm$ 0,0003	<LD	<LD	<LD	<LD	15,2 $\pm$ 1,9	<LD	
BFQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	153 $\pm$ 82	<LD	
BMF	0,45 $\pm$ 0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	10,9 $\pm$ 0,7	<LD	
BMQ	0,45 $\pm$ 0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	

<LD = abaixo do limite de detecção.

Fonte: autor da tese.

4.4 Caracterização mineralógica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

Na Figura 35 são mostrados o difratogramas obtidos para as amostras de argila cinza e argila verde. Pode-se verificar pelo resultado obtido que na argila cinza os minerais que apareceram com maior intensidade foram a beidelita sódica e quartzo, também podendo-se visualizar feldspato, haloisita e sanidina.

Para a argila verde os minerais que apareceram com maior intensidade foram quartzo e muscovita, também foi notada a presença de caulinita, flogopita e espinela.

Figura 35 – Difratograma das amostras de argila cinza (esquerda) e argila verde (direita).

Fonte: autor da tese.

O processo de maturação, tanto em água corrente como parada, da argila cinza com água de Águas de Lindóia não acarretou na mudança mineralógica desta argila (Figura 36), porém, com a maturação em Poços de Caldas pode-se notar, mesmo que com baixa intensidade, houve o aparecimento do mineral cristobalita (Figura 37).

Figura 36 – Difratoograma da argila cinza maturada com água de Águas de Lindóia por nove meses em água corrente (esquerda) e água parada (direita).

Fonte: autor da tese.

Figura 37 – Difratoograma da argila cinza maturada com água de Poços de Caldas por nove meses.

Fonte: autor da tese.

A maturação com água do mar de Peruíbe ocasionou na formação do mineral halita, podendo-se notar de forma intensa o pico deste mineral em três, seis e nove meses de maturação, provavelmente devido a processos de interação com a água do mar durante a maturação e precipitação do cloreto de sódio da água do mar, visto que em Peruíbe as amostras foram maturadas em água parada (Figura 38 e APÊNDICE D).

Figura 38 – Difratoograma da argila cinza maturada com água de Peruíbe por nove meses.

Fonte: autor da tese.

A argila verde apresentou formação, em pequena quantidade, do mineral halita, notado nos difratogramas de seis e nove meses de maturação com água de Águas de Lindóia (Figura 39 e APÊNDICE E). Na maturação com água de Poços de Caldas não foi notada qualquer modificação nesta argila (Figura 40). Nas três etapas de maturação com água de Peruíbe foi notada a formação do mineral gipsita, com menor intensidade e halita com picos mais expressivos (Figura 41 e APÊNDICE E).

Figura 39 – Difratoograma da argila verde maturada com água de Águas de Lindóia por nove meses.

Fonte: autor da tese.

Figura 40 – Difratoograma da argila verde maturada com água de Poços de Caldas por nove meses.

Fonte: autor da tese.

Figura 41 – Difratoograma da argila verde maturada com água de Peruíbe por nove meses.

Fonte: autor da tese.

O peloide de Águas de São Pedro é formado por quartzo, ilita e picos mais modestos de caulinita e flogopita (Figura 42). O de Paraty é formado por quartzo, halita, caulinita, ilita e gibbsita (Figura 43). E o de Araxá é formado por quartzo, plegita e dióxido de titânio (Figura 44) sendo este o peloide que apresenta maior diferença em sua composição mineral em relação aos outros peloides.

Figura 42 – Difratoograma do peloide de Águas de São Pedro.

Fonte: autor da tese.

Figura 43 – Difratoograma do peloide de Paraty.

Fonte: autor da tese.

Figura 44 – Difratoograma do peloide de Araxá.

Fonte: autor da tese.

Os difratogramas das amostras de argila cinza e argila verde maturadas por três e seis meses com águas de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe são mostrados no APÊNDICE D e APÊNDICE E, respectivamente.

4.5 Caracterização física e química das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

Os resultados obtidos para o pH nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e a média das medidas das fontes de Águas de Lindóia e Poços de Caldas são apresentados na Figura 45 e APÊNDICE F. Uma amostra não pôde ser medida devido a massa insuficiente. O pH da argila cinza antes do processo de maturação ficou em torno de 7,8, já a argila verde apresentou pH levemente inferior (em torno de 7,3). Cabe notar que os valores de pH iniciais da argila cinza e argila verde não são significativamente diferentes do valor de pH da água proveniente do balneário de Águas de Lindóia (7,5), porém, são inferiores ao das águas de Poços de Caldas, em torno de 10.

O processo de maturação não alterou significativamente o pH da argila cinza maturada com água de Águas de Lindóia, seja em água corrente ou parada, porém, na maturação com água de Peruíbe e Poços de Caldas foi notado um aumento conforme o tempo de maturação, sendo este aumento mais acentuado nos peloides obtidos com maturação em Poços de Caldas.

A argila verde apresentou aumento do pH conforme o tempo de maturação nas três águas utilizadas, e assim como aconteceu com a argila cinza, este aumento foi mais acentuado após maturação com água de Poços de Caldas.

Tanto os peloides de argila cinza como de argila verde apresentaram valores de pH dentro da faixa medida nos peloides naturais, que variaram de 7,31 (Águas de São Pedro e Paraty) a 8,5 (Araxá). Todos os valores obtidos são concordantes com os encontrados em lamas medicinais em literatura, que variam de 6,5 a 9,75 (SILVA et al., 2015; KARAKAYA et al., 2010; MODABBERI et al., 2015a; MUÑOZ et al., 2015), porém, em um estudo de maturação de argila em diferentes águas mineromedicinais feito por VENIALE et al. (2004) foi observado que os valores de pH diminuíram razoavelmente após o processo, principalmente em água salgada bromiodada.

Os valores de pH dos peloides artificiais e naturais deste trabalho, estão dentro dos valores medidos em argilas de uso farmacêutico e cosmético (8,5-10,2) estudados por ABDEL-MOTELIB et al., (2011) e IBORRA et al., (2006), peloides utilizados em spas na Espanha (5,6-8,2) estudados por FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., (2013) e spas na Eslovênia (7,93-8,52) estudado por GLAVAŠ et al., (2017) e de acordo com estes autores são apropriados para uso tópico.

Figura 45 – Resultados das medidas de pH realizadas nas águas de Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe (média $\pm$ desv. padrão das fontes), nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (média $\pm$ desv. padrão) (n=3).

Fonte: autor da tese.

A variação de potencial redox (Eh) pode ter um efeito decisivo nas reações químicas e biológicas que ocorrem durante a maturação, as quais são responsáveis pelas propriedades do peloide final, uma vez que podem afetar a mobilidade dos metais devido à mudanças na capacidade de ligação destes aos materiais húmicos, e formação de sulfeto de metal insolúvel (ou oxidação de sulfeto) (MUÑOZ et al., 2015).

A literatura não é especialmente rica na atenção a este aspecto dos peloides, no entanto, em Cuba, país reconhecidamente hábil no estudo e aplicação da peloterapia, a Norma Cubana de Especificação de Peloides (CUBA, 1998) dá especial atenção a ele. De acordo com esta norma, um dos parâmetros a ser observado para que um peloide seja considerado maturado é que seu potencial redox esteja abaixo de -150 mV. O Eh indica um dos parâmetros das condições físico-químicas em que ocorrem processos microbiológicos durante a maturação que podem estar relacionados aos seus efeitos terapêuticos.

Os resultados das medidas de Eh são mostrados na Figura 46 e APÊNDICE F. Três amostras não puderam ser medidas devido a massa insuficiente.

Os valores de Eh na argila cinza e argila verde não maturados foram de -150,4 mV e -64,9 mV, respectivamente.

Assim como no pH, também foi notado alteração do Eh nos peloides conforme o tempo de maturação. Apesar do aumento do Eh em relação as argilas não maturadas, é possível perceber que há uma tendência de diminuição desses valores conforme o tempo de maturação para ambas as argilas nas três águas.

O peloide de Águas de São Pedro apresentou valor 169,6 mV, enquanto o de Paraty e Araxá apresentaram valores mais redutores (-299 e -350 mV, respectivamente).

De forma geral, os valores de Eh dos peloides aqui estudados estão acima quando comparados com alguns encontrados na literatura, como spas na Turquia estudado por KARAKAYA et al. (2010) (variando de -340 mV a 160 mV), lama negra de Peruíbe estudado por GOUVÊA (2018) (-200 mV) e de Cuba estudado por MUÑOZ et al. (2015) com valores em torno de -337 mV, porém, nota-se uma tendência de diminuição do potencial redox em ambas as argilas conforme aumenta o tempo de maturação, principalmente após maturação com água de Poços de Caldas e Peruíbe.

A provável condição redutora dos ambientes de maturação em Poços de Caldas e Peruíbe e da condição em que os peloides de Paraty e Araxá estão disponíveis pode contribuir para o baixo valor de Eh encontrado em seus respectivos peloides (JARDIM, 2014). Os valores de Eh baixo contribuem para o crescimento de bactérias anaeróbicas, sendo algumas destas redutoras de sulfato e sulfito. Baixos valores de Eh e pH alcalino podem favorecer a redução de espécies metálicas, sempre que um “doador” de elétrons adequado estiver presente, como por exemplo, Fe (II), compostos de enxofre e bactérias atuando como catalisadores (MUÑOZ et al., 2015).

Figura 46 – Valores do potencial redox nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).

Fonte: autor da tese.

Um alto grau de inchamento corresponde à uma maior absorção de água, o que acarreta na melhora do efeito terapêutico de um peloide (CARA et al., 2000a).

Na Tabela 15 são mostradas as considerações adotadas para determinação do grau de inchamento de acordo com o Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) (CABRAL et al., 2009; CARDOSO, 2005; PEREIRA, 2008).

Tabela 15 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento.

Inchamento	Faixa
Não inchamento	Igual ou inferior a 2 ml g ⁻¹
Baixo	3 a 5 ml g ⁻¹
Médio	6 a 8 ml g ⁻¹
Alto	Acima de 8 ml g ⁻¹

Fonte: CABRAL et al., (2009); CARDOSO, (2005); PEREIRA, (2008).

De acordo com VENIALE et al. (2007) testes de lixiviação mostraram que a liberação de elementos que estariam disponíveis para troca com o paciente depende do grau de inchamento do peloide. Na Figura 47 e APÊNDICE F são mostrados os resultados de inchamento obtido nas amostras de argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Os testes de inchamento mostraram resultados discrepantes quando comparadas as argilas e seus respectivos peloides. A argila cinza não maturada apresentou alto grau de inchamento (12,2 ml g⁻¹), sendo que a argila verde mostrou um valor bem abaixo (1,5 ml g⁻¹).

Os peloides de argila cinza obtidos pela maturação em todas as águas apresentaram alto grau de inchamento (variando de 8,5 a 16,7 ml g⁻¹), sendo possível notar uma diminuição significativa somente quando maturado por nove meses em Poços de Caldas, apresentando apenas suspensão de partículas coloidais após o teste, sendo este o mesmo resultado obtido para o peloide de ASP. Após a agitação todos os peloides de argila cinza, independente da água utilizada, elevaram seu grau de inchamento, deixando a água totalmente turva exceto em Peruíbe, que o grau de inchamento variou de 12 ml g⁻¹ a 25,5 ml g⁻¹, que mesmo assim, segundo a tabela do LMPSol, é considerado alto inchamento.

O processo de maturação favoreceu o aumento do grau de inchamento nos peloides de argila verdes obtidos em Águas de Lindóia e Poços de Caldas com valores que variaram de 9,7 ml g⁻¹ à total. Por outro lado, esta argila maturada com água de Peruíbe não apresentou inchamento em nenhum momento, sendo notado o mesmo resultado para o peloide de Paraty. Desta forma, pode-se inferir que o não inchamento pode estar relacionado à força iônica da água de maturação.

O peloide de ASP apresentou apenas suspensão de partículas coloidais tendo um leve aumento na dispersão dessas partículas após agitação.

Esse resultado é semelhante ao peloide lama negra de Peruíbe estudada por SILVA et al. (2015).

O peloide de Araxá foi o único dentre os naturais estudados que apresentou grau de inchamento alto, deixando a água completamente turva antes da agitação.

Figura 47 – Resultados dos testes de inchamento, em ml g^{-1} (média $\pm$ desv. padrão), nas argilas peloídes artificiais e peloídes naturais (n=2).

* suspensão de partículas coloidais no inchamento sem agitação.

** suspensão de partículas coloidais no inchamento sem e com agitação.

Fonte: autor da tese.

O teor de umidade na argila cinza não maturada foi de 13,93% (Figura 48 e APÊNDICE G), valor cerca de duas vezes maior que o da argila verde na mesma condição (5,96%). A maturação por nove meses da argila cinza, tanto em água corrente como parada de Águas de Lindóia acarretou numa diminuição de cerca de 50% de umidade, valores semelhantes aos peloídes de ASP (4,7%) e Araxá (4,1%). Com a maturação desta argila em Poços de Caldas notou-se que o teor de umidade aumentou (para 20%) em relação a ela não maturada. Porém, conforme o tempo de maturação foi aumentando, o teor diminuiu para 11,1% em seis meses e 1,05% em nove meses. Para a maturação desta argila com água de Peruíbe não foi notada alteração nesse parâmetro, mantendo-se entre 13 e 14%, mesmo valor do peloide de Paraty.

A argila verde, de forma geral, não apresentou mudança na umidade quando maturada com água de Águas de Lindóia, porém, com a de Poços de Caldas apresentou comportamento semelhante ao da argila cinza, aumentando o teor nos três primeiros meses e diminuindo bruscamente em seis e nove meses. Com água do mar foi notado aumento da umidade em seis e nove meses de maturação, diferente do que aconteceu com a argila cinza nesta água. O comportamento geral dos teores de umidade durante a maturação da argila verde é semelhante ao da argila cinza para os peloides maturados com água de Águas de Lindóia e Poços de Caldas e tendem aos valores dos peloides de ASP e Araxá e com água de Peruíbe atingir valores semelhantes ao de Paraty.

De acordo com LÓPEZ-GALINDO et al., (2007) o valor determinado em argilas para uso farmacêutico e cosmético está compreendido em uma faixa máxima de 17%, sendo assim, os resultados deste trabalho estão dentro do valor descrito por este autor.

Figura 48 - Teor de umidade (média $\pm$ desv. padrão) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=3).

Fonte: autor da tese.

O estudo do teor de matéria orgânica (MO) em lamas medicinais é importante, pois pode estar relacionado às suas propriedades terapêuticas e a eficácia do tratamento envolvendo peloides pode estar relacionada a este parâmetro (GOMES et al., 2013). Um peloide é constituído por uma parte geológica composta pela mistura de argila e água e uma parte orgânica que

fornece atividade metabólica biológica, além disso, o teor de MO também é inversamente correlacionado com a abrasividade da lama, que pode resultar na sensação de maciez em contato com a pele (POZO et al., 2013).

Os resultados do teor de MO nas argilas e peloides deste trabalho são mostrados na Figura 49 e APÊNDICE G. A argila cinza não maturada apresentou teor de MO de 1,3%, enquanto a argila verde, de 8,4%. Vale lembrar que a argila verde utilizada neste trabalho, por ser um produto vendido para uso tópico, passa por um processo de esterilização antes da comercialização, portanto, esse valor pode ter sido afetado por este processo. A argila cinza, por ser vendida com a finalidade de fabricação de produtos (artesanato, por exemplo) e não diretamente para uso tópico não passa por esse processo de esterilização.

Com os resultados obtidos foi possível notar que todos os peloides de argila cinza, independente da água utilizada, apresentaram aumento do teor de MO em relação a esta argila não maturada, e também, um aumento conforme o tempo de maturação. A argila cinza maturada em Poços de Caldas apresentou aumento significativo já no terceiro mês de maturação e continuou aumentando conforme o tempo. A água de Peruíbe foi a que mais favoreceu no acréscimo de matéria orgânica na argila cinza.

A argila verde não maturada apresentou alto teor de MO, esses valores são mais altos se comparados aos valores determinados nos peloides desta argila obtidos pelo processo de maturação com as águas de Águas de Lindóia e Poços de Caldas, porém, apesar de ter inicialmente diminuído, houve aumento de MO conforme o tempo de maturação com essas águas. Os peloides de argila verde obtidos pela maturação com água de Peruíbe apresentou valor mais alto de MO em relação à esta argila não maturada, mas vale lembrar que neste caso a maturação ocorreu em água parada, diferente dos outros dois pontos de maturação nos quais foi utilizada água corrente, o que provavelmente ocasionou na dissolução e arraste da MO solúvel presente na argila verde maturada em outras águas.

O aumento do teor de MO observado nos peloides de argila cinza e argila verde maturados com água de Águas de Lindóia e Poços de Caldas deve estar relacionado à atividade biológica de micro-organismos presentes na água ou presentes nas argilas, que, encontram na água, um bom ambiente para crescimento. O maior aumento no teor da matéria orgânica quando as argilas são

tratadas com água do mar deve estar relacionado à maior presença de micro-organismos nesse tipo de água do que nas águas provenientes dos balneários (FERNÁNDEZ-GONZÁLES et al., 2013; JARDIM, 2014; KHIARI et al., 2014; KHIARI et al., 2019; VENIALE et al., 2004).

Comparando os resultados dos peloides produzidos neste trabalho com os peloides naturais, pode-se notar que o peloide de ASP possui teor de MO semelhante (7,3%), já o de Paraty é levemente maior (13,7%) e o de Araxá possui teor consideravelmente maior que os demais (23,1%).

Os teores de MO mensurados tanto nos peloides artificiais como naturais estão em concordância com os encontrados na literatura, que variam de 0,78 a 20% (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2017; LÓPEZ-GALINDO et al., 2007; SILVA, et al., 2015). A literatura relata que, em muitos casos, a matéria orgânica é acrescentada à mistura no estudo para produção de peloides artificiais (FERNÁNDEZ-GONZÁLES et al., 2013; MASCOLO et al., 1999; VENIALE et al., 2004), o que não ocorreu nesse trabalho.

Figura 49 – Teor de matéria orgânica (média $\pm$ desv. padrão) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=3).

Fonte: autor da tese.

O teor de perda ao fogo pode ser prejudicial em tratamento envolvendo terapêutico com peloide, sendo que a literatura acredita que o alto teor de carbonato pode resultar no resultado positivo que se espera no tratamento (SILVA et al., 2015).

Pouca variação do teor de PF foi observada após a maturação de ambas as argilas, e, conforme mostrado na Figura 50 e APÊNDICE G, apesar da diferença dos teores entre elas não maturadas (5,26% na argila cinza e 2,2% na argila verde), os valores foram alterados em apenas alguns casos.

A argila cinza apresentou alteração significativa apenas quando maturada em Poços de Caldas, na qual notou-se uma diminuição conforme o tempo de maturação para 0,9%, valor muito próximo ao pelóide de Araxá (0,8%). Também, observou-se que houve uma oscilação do teor PF com maturação em Peruíbe por seis meses, mas, de maneira geral, ficou estável após no nono mês, sendo que o mesmo ocorreu com a argila verde na mesma condição, que por sua vez, não apresentou alteração com as demais águas.

Os pelóides de argila cinza apresentaram valores de PF mais elevados que os naturais ASP, Paraty e Araxá (2,71%, 3,1% e 0,8%, respectivamente) e a lama negra de Peruíbe (0,8%-3,0%) estudada por SILVA et al., (2015), enquanto a argila verde apresentou valores dentro dos valores obtidos por este autor e semelhantes aos pelóides naturais. Ambas as argilas mostraram resultados de PF abaixo dos valores reportados por LÓPEZ-GALINDO et al., (2007) em argilas de uso farmacêutico (27%).

Figura 50 - Teor de perda ao fogo (média $\pm$ desv. padrão) nas argilas, pelóides artificiais e pelóides naturais (n=3).

Fonte: autor da tese.

A área superficial específica (ASE) de uma argila garante à ela condições para a absorção de compostos orgânicos e inorgânicos e está diretamente relacionada com a mineralogia da fração argila (CESSA et al., 2009).

A argila verde e seus respectivos peloides apresentam ASE superiores a argila cinza e seus peloides, conforme mostram a Figura 51 e APÊNDICE G. Uma amostra não pôde ser medida devido a massa insuficiente. Nota-se que o processo de maturação da argila cinza com água corrente de Águas de Lindóia acarretou aumento deste parâmetro, o que não foi notado em água parada e nem na maturação com as outras águas. A ASE nos peloides de argila cinza são levemente inferiores ao peloide de Paraty e cerca de três vezes menores que os de ASP e Araxá.

A argila verde, por sua vez, apresentou aumento da ASE não só com água de Águas de Lindóia, mas também com a água de Peruíbe e maior com a de Poços de Caldas. Esse aumento após a maturação deixou os valores de ASE desta argila semelhantes aos peloides de ASP e Araxá.

A literatura relata que alto valor de ASE é uma das propriedades para que um peloide tenha efeito benéfico em tratamento terapêutico (CARRETERO e POZO, 2009; CARRETERO e POZO, 2010; CARRETERO et al., 2006; CARRETERO et al., 2007; IBORRA et al., 2006; LOPEZ-GALINDO e VISERAS, 2004) e, segundo CARRETERO e POZO, (2010), favorece no efeito anti-inflamatório e anestésico em aplicação tópica.

Os valores de ASE nos peloides artificiais de argila cinza estão dentro dos valores reportados por POZO et al., (2013) em peloides utilizados em spas na Espanha ($6\text{--}97\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e KARAKAYA et al., (2010) em spas da Turquia ($43,01\text{--}51,97\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), já os de argila verde e os peloides naturais apresentam-se maiores do que os desses autores.

Figura 51 - Resultados da área superficial específica (ASE), em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (média $\pm$ desv. padrão), das argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

Fonte: autor da tese.

Na classificação geral de um peloide, uma das características importantes a ser determinada é a sua capacidade de retenção de calor, que é conhecida como cinética de resfriamento (CR), ou seja, conhecer a velocidade com que o peloide perde calor para o meio ambiente. De uma forma geral, a literatura descreve aplicações de peloides em temperaturas que variam de 37 °C a 47 °C e as mensurações da velocidade de resfriamento medidas num intervalo de temperatura variando entre 60 °C e 37 °C.

Sabendo que o calor é uma parte importância para a eficácia do tratamento terapêutico, o teste de CR foi adotado para as argilas não maturadas, peloides artificiais e peloides naturais.

Nos testes de CR desse trabalho foi observado que a argila cinza não maturada (Figura 52 e APÊNDICE H – uma amostra não pôde ser medida devido à massa insuficiente) demorou 38 minutos para a temperatura cair de 60 °C para 37 °C e a argila verde não maturada (Figura 53 e APÊNDICE I) demorou 42 minutos. Comparando o tempo de arrefecimento das argilas com o das águas (Figura 34) utilizadas para maturação nota-se que ambas as argilas apresentam tempo de resfriamento menor que a água de Poços de Calda, porém dentro do tempo de resfriamento das águas de Peruíbe e Águas de Lindóia neste intervalo de temperatura.

A argila cinza não maturada, como dito anteriormente, demorou 38 minutos para a temperatura cair de 60 °C para 37 °C, sendo este, o mesmo tempo para os peloides obtidos com maturação em Águas de Lindóia em todos os tempos e para Poços de Caldas em três meses, nesta água, por sua vez, o tempo de arrefecimento em seis e nove meses aumentou para 44 e 40 minutos, respectivamente. Um aumento significativo do tempo de arrefecimento foi notado para o peloide tratado com água parada de Águas de Lindóia em nove meses de maturação, de 48 minutos. Comparando esta argila não maturada com os peloides maturados com água de Peruíbe, o tempo de resfriamento aumentou apenas para seis meses de maturação (40 minutos), enquanto para três e nove meses o tempo diminuiu para 32 minutos. Pode-se dizer, então, que o procedimento de maturação da argila cinza favoreceu o aumento da curva de resfriamento para os peloides maturados com água de Águas de Lindóia em água parada (seis e nove meses), com água de Poços de Caldas (seis e nove meses) e com água de Peruíbe (seis meses).

A argila verde não maturada apresentou tempo de arrefecimento levemente superior se comparado a argila cinza não maturada (42 minutos). A maturação com água de Águas de Lindóia fez com que o tempo de resfriamento diminuísse para 38 minutos. Este resultado é igual aos peloides de argila cinza maturados com água de Águas de Lindóia. A maturação desta argila em Poços de Caldas, assim como aconteceu na argila cinza, também fez com que o tempo de resfriamento aumentasse, sendo de 44 minutos em três e seis meses e 42 minutos em nove meses de maturação.

Os peloides de argila verde obtidos após maturação com água de Peruíbe apresentaram diminuição do tempo de resfriamento para três e nove meses (36 minutos e 34 minutos, respectivamente) e se manteve o mesmo que o apresentado para essa argila não maturada, não havendo então, favorecimento neste parâmetro.

Dentre os peloides naturais aqui estudados, o de Águas de São Pedro foi o que apresentou maior tempo de arrefecimento (40 minutos), seguido por Araxá (38 minutos), Paraty (36 minutos).

Com esses resultados, é possível notar que, de forma geral, os peloides produzidos apresentaram tempo de arrefecimento iguais ou maiores que os peloides de Araxá e Paraty, com exceção da argila cinza e argila verde

maturadas por três e nove meses em Peruíbe, o que pode indicar que a maturação com água do mar resulte em uma perda da capacidade de retenção de calor.

Sabendo que a aplicação dos peloides em pacientes acontece a uma temperatura que varia entre 37 °C e 47 °C, é importante avaliar o tempo que leva para o peloide resfriar nessa amplitude térmica, portanto nessa faixa de temperatura foi notado que a argila cinza não maturada demorou 28 minutos para resfriar, e seus respectivos peloides demoraram entre 22 e 32 minutos, sendo os maiores tempos de resfriamento o da argila cinza maturada com água de Águas de Lindóia em água parada e com água de Poços de Caldas por seis meses. O menor tempo foi observado com a maturação com água de Peruíbe por nove meses. Em água corrente de Águas de Lindóia, o tempo de resfriamento foi de 26 minutos para todos os períodos de maturação. A argila verde não maturada apresentou tempo de resfriamento pouco superior (32 minutos) ao da argila cinza não maturada, sendo que manteve esse tempo na maturação com água de Poços de Caldas por três, seis e nove meses e com água de Peruíbe por seis meses, já nos demais peloides o tempo diminuiu, variando de 24 a 28 minutos.

Os tempos de resfriamentos dos peloides produzidos nesse trabalho estão de acordo com o tempo medido para os naturais, que apresentaram tempo de resfriamento variando de 30 a 32 minutos e levando em consideração que o tempo de aplicação de peloides em pacientes é de aproximadamente 20 minutos (GOUVÊA, 2018), é possível concluir que todos os peloides produzidos e os peloides naturais estudados apresentam tempo de resfriamento satisfatório.

Figura 52 – Resultados do teste de cinética de resfriamento na argila cinza, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: autor da tese.

Figura 53 – Resultados do teste de cinética de resfriamento na argila verde, peloides artificiais e peloides naturais.

Fonte: autor da tese.

4.6 Caracterização radiológica das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

Dentre as múltiplas características apresentadas pelas argilas antes e depois da maturação, é de fundamental importância determinar os teores de elementos radioativos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb e ^{40}K bem como a dose advinda da sua aplicação tópica.

Na Tabela 16 são mostrados os resultados da determinação das concentrações de atividade desses radionuclídeos determinados por espectrometria gama. Uma amostra não pôde ser medida devido à massa insuficiente.

Tabela 16 – Concentração de atividade (média $\pm$ incerteza em Bq kg⁻¹) dos radionuclídeos ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb ²²⁸Th e ⁴⁰K nas argilas, peloides artificiais, peloides naturais e valores médios mundiais de acordo com UNSCEAR (2000), (n=1).

Amostra	Série do ²³² Th		Série do ²³⁸ U		⁴⁰ K
	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	
ARGILA CINZA	142 $\pm$ 65	148 $\pm$ 49	114 $\pm$ 17	256 $\pm$ 7	162 $\pm$ 11
CAL3M	156 $\pm$ 71	149 $\pm$ 50	110 $\pm$ 17	159 $\pm$ 14	203 $\pm$ 14
CAL6M	140 $\pm$ 63	133 $\pm$ 43	93 $\pm$ 15	72 $\pm$ 25	154 $\pm$ 9
CAL9M	157 $\pm$ 71	136 $\pm$ 45	115 $\pm$ 17	150 $\pm$ 10	212 $\pm$ 14
CAL3MP	ND	ND	ND	ND	ND
CAL6MP	140 $\pm$ 64	152 $\pm$ 49	104 $\pm$ 16	ND	189 $\pm$ 12
CAL9MP	150 $\pm$ 68	147 $\pm$ 49	105 $\pm$ 16	56 $\pm$ 34	139 $\pm$ 10
CPC3M	156 $\pm$ 71	156 $\pm$ 53	110 $\pm$ 17	147 $\pm$ 6	191 $\pm$ 13
CPC6M	155 $\pm$ 71	146 $\pm$ 47	115 $\pm$ 17	284 $\pm$ 8	328 $\pm$ 22
CPC9M	156 $\pm$ 73	133 $\pm$ 44	172 $\pm$ 27	304 $\pm$ 12	987 $\pm$ 55
CPE3M	119 $\pm$ 54	120 $\pm$ 39	96 $\pm$ 15	276 $\pm$ 5	198 $\pm$ 13
CPE6M	126 $\pm$ 57	123 $\pm$ 39	102 $\pm$ 15	198 $\pm$ 6	160 $\pm$ 11
CPE9M	131 $\pm$ 60	122 $\pm$ 42	103 $\pm$ 16	388 $\pm$ 8	192 $\pm$ 12
ARGILA VERDE	54 $\pm$ 25	73 $\pm$ 25	53 $\pm$ 8	63 $\pm$ 4	676 $\pm$ 41
VAL3M	69 $\pm$ 31	68 $\pm$ 23	53 $\pm$ 8	51 $\pm$ 10	760 $\pm$ 44
VAL6M	68 $\pm$ 31	75 $\pm$ 27	52 $\pm$ 8	140 $\pm$ 6	800 $\pm$ 48
VAL9M	74 $\pm$ 34	68 $\pm$ 24	61 $\pm$ 10	236 $\pm$ 5	793 $\pm$ 47
VPC3M	73 $\pm$ 35	73 $\pm$ 28	9 $\pm$ 2	109 $\pm$ 26	1070 $\pm$ 66
VPC6M	73 $\pm$ 33	73 $\pm$ 25	56 $\pm$ 8	76 $\pm$ 14	934 $\pm$ 56
VPC9M	72 $\pm$ 34	65 $\pm$ 24	60 $\pm$ 10	53 $\pm$ 12	802 $\pm$ 45
VPE3M	59 $\pm$ 27	57 $\pm$ 20	50 $\pm$ 8	39 $\pm$ 8	782 $\pm$ 45
VPE6M	55 $\pm$ 25	59 $\pm$ 19	52 $\pm$ 8	54 $\pm$ 5	795 $\pm$ 46
VPE9M	73 $\pm$ 34	89 $\pm$ 31	52 $\pm$ 8	53 $\pm$ 5	843 $\pm$ 50
ASP	68 $\pm$ 32	72 $\pm$ 23	51 $\pm$ 8	39 $\pm$ 9	883 $\pm$ 52
PARATY	40 $\pm$ 18	44 $\pm$ 15	20 $\pm$ 4	268 $\pm$ 6	360 $\pm$ 23
ARAXÁ	50 $\pm$ 24	40 $\pm$ 14	31 $\pm$ 5	154 $\pm$ 7	114 $\pm$ 8
UNSCEAR (2000)	30		35		400

ND = não determinado

Fonte: autor da tese.

A argila cinza não maturada mostrou concentração de atividade para os radionuclídeos da série ²³²Th e ²³⁸U cerca de três vezes maior que a argila verde não maturada. No entanto, a concentração de atividade de ⁴⁰K é cerca de quatro vezes menor. Esta argila apresentou alteração significativa apenas para o ⁴⁰K maturado com água de Poços de Caldas. Já a argila verde apresentou

alteração também apenas para este radionuclídeo, porém quando maturado com água de Águas de Lindóia.

Pode-se notar que os peloides de argila cinza apresentam concentrações de atividade semelhantes aos de Paraty e Araxá para o ^{210}Pb e ^{40}K , enquanto os peloides de argila verde assemelha-se ao peloide de ASP para o ^{210}Pb e os demais peloides naturais para o restante dos radionuclídeos.

Quando comparado com a UNSCEAR (2010) nota-se que os peloides de argila cinza apresentam valores de três a quatro vezes maiores para os radionuclídeos da série do ^{232}Th e ^{238}U , e para o ^{40}K os valores são cerca de duas vezes menor. Os peloides de argila verde apresentam valores semelhantes à média mundial para os radionuclídeos da série do ^{232}Th e ^{238}U enquanto para o ^{40}K os valores são cerca de duas vezes maiores.

Os resultados de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidos neste trabalho para os peloides de argila cinza e argila verde estão de acordo com os valores estudados por SILVA et al., (2011) em caulinitas e esmectitas. Todos os peloides estudados aqui apresentaram concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{40}K de acordo com os valores medidos por KARAKAYA et al., (2015) em peloides usados para distúrbios osteomusculares e tratamentos estéticos em spas da Turquia.

Comparado com um peloide usado em spas na Sérvia, a concentração de atividade de ^{226}Ra nas amostras foi menor para peloides de argila cinza e argila verde enquanto a concentração de atividade de ^{40}K foi semelhante para os peloides de argila cinza (exceto quando maturados em águas de Poços de Caldas) e mais altos nas argilas verdes (MANIC et al., 2006).

Uma das preocupações quanto ao uso de lamas e argilas em geral, em peloterapia, é a dose de radiação que pode ser recebida pelos pacientes por conterem radionuclídeos naturais.

A taxa de dose absorvida (D) está relacionada ao risco devido à quantidade de radiação depositada no corpo por unidade de tempo decorrente dos emissores gama terrestres. A taxa de dose absorvida (nGy h^{-1}) pode ser derivada das concentrações de atividade medidas e dos seguintes fatores de conversão, conforme UNSCEAR, (2000), mostrados na Equação 11:

$$D = 0,462C_U + 0,604C_{Th} + 0,0417C_K \quad (11)$$

sendo:

D = taxa de dose absorvida (nGy h^{-1});

C_u = concentração de atividade do ^{238}U (Bk kg^{-1});

C_{Th} = concentração de atividade do ^{232}Th (Bk kg^{-1});

C_K = concentração de atividade do ^{40}K (Bk kg^{-1}).

Os resultados apresentados aqui são cerca de duas a três vezes maiores que a média mundial para solo, que é de 58 nGy h^{-1} (UNSCEAR, 2010). A Tabela 17 mostra os resultados da taxa de dose absorvida.

Tabela 17 – Taxa de dose absorvida (nGy h^{-1}) nas argilas, pelóides artificiais e pelóides naturais.

Amostra	Taxa de dose	Amostra	Taxa de dose
ARGILA CINZA	145	ARGILA VERDE	85
CAL3M	154	VAL3M	98
CAL6M	134	VAL6M	98
CAL9M	157	VAL9M	106
CAL3MP	139	VPC3M	93
CAL6MP	140	VPC6M	109
CAL9MP	145	VPC9M	105
CPC3M	153	VPE3M	91
CPC6M	160	VPE6M	90
CPC9M	215	VPE9M	103
CPE3M	124	ASP	101
CPE6M	130	PARATY	48
CPE9M	135	ARAXÁ	49

Fonte: autor da tese.

Os resultados da taxa de dose absorvida, na argila cinza e seus pelóides, variaram de 124 a 215 nGy h^{-1} , enquanto os da argila verde apresentaram valores ligeiramente inferiores, variando de 85 a 109 Gy h^{-1} . Todos os valores obtidos estão dentro dos valores informados pela UNSCEAR (2008).

O processo de maturação causou um aumento significativo na taxa de dose absorvida apenas na argila cinza maturada com água de Poços de Caldas por nove meses, variando de 153 a 215 nGy h^{-1} , valor dentro do intervalo estudado por KARAKAYA et al. (2010) em spas na Turquia.

Levando em consideração o pior caso (amostra CPC9M – 215 nGy^{-1}), realizando o cálculo da UNSCEAR (2000) (Equação 12), citado por AL-ZAHRANI (2017), considerando que um paciente passe 80% da horas totais de um ano

aplicando peloide em seu corpo a dose de radiação que esse paciente receberia seria de 1,05 mSv.

$$D_{ef} = D \times 8760 \times 0,7 \times 0,8 \times 10^{-6} \quad (12)$$

sendo:

D_{ef} = dose efetiva (mSv);

D = dose efetiva (nGy h⁻¹);

0,7 = fator de conversão da dose (SvGy⁻¹);

8760 = total de horas em 1 ano.

Entretanto, considerando que o tempo de aplicação de peloides em pacientes é em torno de 20 minutos por dia, se este paciente fizer um tratamento de um ano por todos os dias, a dose estimada seria de 0,018 mSv. Portanto, pode-se dizer que a dose de radiação que um paciente receberia utilizando esses peloides pode ser considerada desprezível, levando em consideração o valor de 1 mSv por ano informado como seguro pela UNSCEAR.

A dose efetiva anual de todas as fontes de radiação no ambiente é estimada em cerca de 3,3 mSv (MANIC et al., 2006).

4.7 Caracterização elementar das argilas, peloides artificiais e peloides naturais

4.7.1 Comparação dos resultados da caracterização elementar com índices de segurança e resultados da literatura

Como a segurança é sempre uma preocupação, para serem usadas como produtos terapêuticos e cosméticos, as argilas devem ser completamente caracterizadas quanto ao seu conteúdo de impurezas, embora não haja uma regulamentação oficial estabelecida sobre composição química para um peloide, seja em sua forma natural ou sua forma maturada para ser usado em peloterapia.

Portanto, os resultados obtidos para amostras de argila cinza, argila verde e seus respectivos peloides foram comparados com diretrizes de qualidade de sedimento (SQGs) baseadas em consenso. Essas SQGs são utilizadas em inúmeras aplicações, incluindo a concepção de programas de monitoramento, a interpretação de dados históricos, a avaliação da necessidade do detalhamento

da qualidade de sedimentos, a realização de investigações corretivas e avaliações de riscos ecológicos e o desenvolvimento de objetivos de remediação de qualidade de sedimentos. Os valores de SQG, a concentração de efeito de limiar (TEC), abaixo da qual efeitos adversos não devem ocorrer, e a concentração de efeito provável (PEC), acima da qual efeitos adversos podem ocorrer frequentemente, fornecem uma base confiável para avaliar condições de qualidade de sedimentos em ecossistemas aquáticos para alguns elementos potencialmente tóxicos, conforme reportado por MACDONALD et al., (2000).

Os teores de elementos encontrados também foram comparados com valores da Farmacopeia Europeia (EP) e Farmacopeia dos Estados Unidos (USP), que são valores recomendados para argilas de uso farmacêutico (EP, 2011; USP 36 – NF31, 2013); Diretoria de Saúde de Produtos Naturais do Canadá (NHDP) que são valores recomendados para produtos de uso tópico de acordo com a (NHPD, 2018); e valores ISQG e PEL, que correspondem à norma provisória de qualidade e nível de efeito provável para sedimentos marinhos de acordo com o Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 2002).

Os valores de referência para qualidade de sedimentos e argila estão apresentados na Tabela 18, os resultados da caracterização elementar por fluorescência de raios X são mostrados na Tabela 19 e por INAA e GF AAS são mostrados na Tabela 20.

A grande variabilidade observada na composição química dos peloides está relacionada com a sua origem geológica, tipicamente apresentando uma grande variação quanto aos elementos maiores (QUINTELA et al., 2012; SÁNCHEZ-ESPEJO et al., 2014). Na Tabela 21 são apresentados resultados obtidos para peloides e argilas de diversas regiões.

Os resultados das concentrações dos elementos nas argilas não maturadas mostram que a argila cinza apresenta concentração de Br, Cd, Na, Sc, Ti e U cerca de duas a onze vezes mais elevadas que a argila verde. Por outro lado, a concentração de Co, Cr, Cs, Cu, K, Mn, Ni, Rb e V são cerca de cinco a quinze vezes menores, porém, como visto anteriormente, o elemento tóxico Cd na argila cinza está levemente acima somente do índice ISQG.

Em comparação com os valores dos elementos encontrados na lama negra de Peruíbe estudada por SILVA et al.,(2015) e GOUVÊA (2018) e o

resultado obtido para o peloide de Paraty, observa-se que as concentrações de Br estão bem abaixo nos peloides artificiais, exceto para os peloides obtidos com maturação na água de Peruíbe para ambas as argilas, indicando que este elemento é incorporado aos peloides a partir da água do mar.

Para ambas as argilas a concentração de Na está dentro do intervalo encontrado na literatura. Vale destacar que é observado um aumento da concentração deste elemento após maturação com água do mar, assim como acontece com o Br.

Observando os resultados, nota-se que apenas a argila cinza maturada por nove meses em Poços de Caldas apresentou concentração mais elevada no índice PEL e TEC, sendo estas para o Zn. Os valores máximos obtidos por QUINTELA et al., (2012), SILVA et al., (2016) e GOUVEA (2018) em argilas comerciais de uso farmacêutico e terapêutico também apresentam esse elemento em concentração maior que nestes índices.

Comparando com os valores com o ISQG, quase todas as amostras de argila cinza apresentam valores mais elevados para os elementos As e Pb, assim como o peloide de Paraty para o elemento As e apenas a argila cinza não maturada apresentou concentração mais alta para Cd. Uma amostra de argila cinza, cinco de argila verde e o peloide de ASP apresentam concentração de Zn mais elevadas. Ainda comparando com esse índice, foi observado que todos os peloides de argila verde (exceto a amostra VPC6M) apresentaram valores mais altos para o elemento Cr, bem como os peloides de ASP, Paraty e Araxá. Embora os resultados obtidos neste trabalho apresentem valores maiores para esses elementos em relação a este índice, na literatura alguns valores de As, Pb e Zn também apresentam concentrações maiores em suas variações.

Apenas o peloide de Araxá possui concentração mais elevada em relação ao PEC, para o elemento Cr. O mesmo acontece com alguns valores deste elemento estudado por SILVA et al., (2016).

Para o índice TEC, duas amostras de argila cinza apresentaram concentrações mais elevadas para o elemento As, uma para o Cd e oito para o Pb. O elemento Cr apresentou-se mais elevado em todas as amostras de argila verde, exceto a amostra VPC6M, assim como os peloides de ASP, Paraty e Araxá. Para o elemento Zn, seis amostras de argila verde apresentaram concentrações mais altas em relação a este índice. Valores da concentração

elementar encontrados na literatura (Tabela 21) para alguns desses elementos também são maiores que o TEC (com exceção do Cd).

Sete amostras de argila cinza apresentaram concentrações maiores de As, uma de Ba e três de Pb (assim como para o peloide de Araxá) quando comparadas com as farmacopeias EP e USP.

Quanto aos valores NHPD para o elemento Co, todas as amostras de argila verde possuem concentrações maiores, assim como os peloides de ASP e Paraty, o mesmo acontece com alguns resultados de todos os autores aqui comparados.

Tabela 18 – Valores limites, em mg kg⁻¹, para elementos potencialmente tóxicos em produtos de uso farmacêutico (EP, USP e NHPD) e para avaliação de qualidade de sedimento (SQG TEC, SQG PEC, ISQG e PEL).

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Pb	Sb	Zn
EP, USP	<8	1300	3	-	1100	<50	-	-
NHPD	-	-	-	5	-	-	5	-
SQG TEC	9,79	-	0,99	-	44,3	35,8	-	121
SQG PEC	33	-	4,98	-	111	128	-	459
ISQG	7,24	-	0,7	-	52,3	30,2	-	124
PEL	41,6	-	4,2	-	160	112	-	271

- não há índice para o elemento.

Fonte: CCME, 2002; EP 7.0., 2011; USP36–NF 31, 2013; NHPD, 2018.

Em comparação a lama negra de Peruíbe, foi notado que a concentração de Co nos peloides de argila cinza estão abaixo, mas os de argila verde estão levemente superiores, o mesmo comportamento observou-se para o elemento Cr, no qual, nos peloides aqui estudados, independente da água utilizada para maturação, o peloide de argila cinza aparece com concentração mais baixas e o de argila verde mais altas.

Para ambas as argilas a concentração de Na está dentro do intervalo encontrado na literatura para os peloides obtidos na maturação com água do mar de Peruíbe.

Tabela 19 – Concentração (%) dos elementos determinados por fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).

(continua)

Amostra	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Br	CaO	Cl	Co ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃
ARGILA CINZA	18 ± 1	<0,006	<0,035	1,8 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,3 ± 0,5
CAL3M	18 ± 1	<0,006	<0,035	2,1 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,7 ± 0,6
CAL6M	18 ± 1	<0,006	<0,035	2,2 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,6 ± 0,6
CAL9M	17 ± 1	<0,006	<0,035	2,1 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,5 ± 0,6
CAL3MP	18 ± 1	<0,006	<0,035	2,1 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,5 ± 0,6
CAL6MP	18 ± 1	<0,006	<0,035	1,9 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,2 ± 0,5
CAL9MP	18 ± 1	0,015 ± 0,002	<0,035	1,9 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,7 ± 0,6
CPC3M	18 ± 1	0,014 ± 0,001	<0,035	2 ± 0,2	<0,01	<0,020	<0,012	5,5 ± 0,6
CPC6M	18 ± 1	0,006 ± 0,001	<0,035	2,1 ± 0,2	0,029 ± 0,01	<0,020	<0,012	5,6 ± 0,6
CPC9M	12 ± 1	0,013 ± 0,001	<0,035	6,5 ± 0,7	0,038 ± 0,01	<0,020	0,024 ± 0,003	6,4 ± 0,7
CPE3M	11 ± 1	<0,006	0,041 ± 0,004	2,2 ± 0,2	15,2 ± 1	<0,020	<0,012	3,3 ± 0,4
CPE6M	13 ± 1	<0,006	0,05 ± 0,005	1,4 ± 0,2	9,1 ± 0,9	<0,020	<0,012	4,2 ± 0,5
CPE9M	12 ± 1	<0,006	0,021 ± 0,002	3,3 ± 0,4	10,3 ± 0,9	<0,020	<0,012	9,4 ± 0,9
ARGILA VERDE	17 ± 1	<0,006	<0,035	4,4 ± 0,5	<0,01	<0,020	<0,012	10,1 ± 0,9
VAL3M	18 ± 1	<0,006	<0,035	4,3 ± 0,5	0,029 ± 0,01	<0,020	<0,012	10,5 ± 1
VAL6M	18 ± 1	<0,006	<0,035	4,1 ± 0,4	<0,01	<0,020	0,011 ± 0,001	9,4 ± 0,9
VAL9M	19 ± 1	<0,006	<0,035	3,8 ± 0,4	<0,01	<0,020	<0,012	10,2 ± 0,9
VPC3M	19 ± 1	<0,006	<0,035	2,5 ± 0,3	0,037 ± 0,009	<0,020	<0,012	11,1 ± 0,9
VPC6M	19 ± 1	<0,006	<0,035	3,4 ± 0,4	<0,01	<0,020	<0,012	11,3 ± 0,9
VPC9M	18 ± 1	<0,006	<0,035	3,5 ± 0,4	0,028 ± 0,009	0,021 ± 0,002	<0,012	10,3 ± 0,9
VPE3M	13 ± 1	<0,006	0,048 ± 0,004	3,9 ± 0,4	9,9 ± 0,9	<0,020	<0,012	7,7 ± 0,8
VPE6M	8 ± 1	<0,006	0,032 ± 0,003	2,9 ± 0,3	14 ± 0,9	<0,020	<0,012	7 ± 0,7
VPE9M	7 ± 1	<0,006	0,051 ± 0,005	1,1 ± 0,1	19,4 ± 0,9	<0,020	<0,012	4,6 ± 0,4
ASP	18 ± 1	<0,006	<0,035	4,4 ± 0,5	0,19 ± 0,02	<0,020	0,017 ± 0,002	10,2 ± 0,9
PARATY	11 ± 1	<0,006	<0,035	0,86 ± 0,09	12,1 ± 0,9	<0,020	<0,012	9,5 ± 0,9
ARAXÁ	10 ± 1	<0,006	<0,035	0,24 ± 0,02	<0,01	<0,020	<0,012	1,8 ± 0,2

Tabela 19 - Concentração (%) dos elementos determinados por fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).

(continuação)

Amostra	MgO	MnO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₃	NiO	K ₂ O	P ₂ O ₅	PbO
ARGILA CINZA	3,2 ± 0,3	0,032 ± 0,003	1,6 ± 0,2	<0,003	<0,013	0,67 ± 0,07	0,07 ± 0,01	<0,003
CAL3M	3,1 ± 0,3	0,052 ± 0,005	1,3 ± 0,1	<0,003	<0,013	0,88 ± 0,09	0,07 ± 0,01	<0,003
CAL6M	3,1 ± 0,3	0,048 ± 0,005	1,3 ± 0,1	<0,003	<0,013	0,98 ± 0,1	0,07 ± 0,01	<0,003
CAL9M	3,1 ± 0,3	0,048 ± 0,005	1,1 ± 0,1	<0,003	<0,013	0,81 ± 0,08	0,07 ± 0,01	<0,003
CAL3MP	3 ± 0,3	0,051 ± 0,005	1,6 ± 0,2	<0,003	<0,013	0,98 ± 0,1	0,07 ± 0,01	<0,003
CAL6MP	3,2 ± 0,3	0,031 ± 0,003	1,6 ± 0,2	<0,003	<0,013	0,65 ± 0,07	0,06 ± 0,01	<0,003
CAL9MP	3,3 ± 0,3	0,045 ± 0,005	1,6 ± 0,2	<0,003	<0,013	0,78 ± 0,08	0,06 ± 0,01	<0,003
CPC3M	3 ± 0,3	0,049 ± 0,005	2 ± 0,2	<0,003	<0,013	0,83 ± 0,09	0,07 ± 0,01	<0,003
CPC6M	3 ± 0,3	0,062 ± 0,007	1,7 ± 0,2	<0,003	<0,013	1,06 ± 0,1	0,08 ± 0,01	<0,003
CPC9M	11,5 ± 0,1	0,21 ± 0,02	3 ± 0,3	<0,003	<0,013	5,6 ± 0,6	0,27 ± 0,03	<0,003
CPE3M	3,9 ± 0,4	0,027 ± 0,003	11,4 ± 1	<0,003	<0,013	0,9 ± 0,09	0,03 ± 0,01	<0,003
CPE6M	3,5 ± 0,4	0,027 ± 0,003	9,1 ± 0,9	<0,003	<0,013	0,81 ± 0,08	0,046 ± 0,009	<0,003
CPE9M	2,2 ± 0,2	0,15 ± 0,02	15 ± 0,9	<0,003	0,013 ± 0,001	3,9 ± 0,4	0,35 ± 0,04	0,09 ± 0,01
ARGILA VERDE	3,4 ± 0,4	0,1 ± 0,02	0,14 ± 0,02	<0,003	0,015 ± 0,002	4,9 ± 0,5	0,57 ± 0,05	<0,003
VAL3M	3,4 ± 0,4	0,19 ± 0,02	0,12 ± 0,01	<0,003	<0,013	4,8 ± 0,5	0,54 ± 0,06	<0,003
VAL6M	3 ± 0,3	0,18 ± 0,02	0,41 ± 0,04	<0,003	0,014 ± 0,002	4,8 ± 0,5	0,44 ± 0,05	<0,003
VAL9M	3,2 ± 0,4	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,02	<0,003	<0,013	4,8 ± 0,5	0,58 ± 0,06	<0,003
VPC3M	3,6 ± 0,4	0,13 ± 0,009	0,7 ± 0,07	<0,003	0,015 ± 0,002	5,1 ± 0,6	0,54 ± 0,06	<0,003
VPC6M	3,8 ± 0,4	0,17 ± 0,02	0,56 ± 0,06	<0,003	0,016 ± 0,002	5,4 ± 0,6	0,46 ± 0,05	<0,003
VPC9M	3 ± 0,3	0,16 ± 0,02	0,55 ± 0,06	<0,003	<0,013	4,9 ± 0,5	0,45 ± 0,05	<0,003
VPE3M	4 ± 0,4	0,15 ± 0,02	9,9 ± 0,9	<0,003	<0,013	4,1 ± 0,4	0,37 ± 0,04	<0,003
VPE6M	1,6 ± 0,2	0,122 ± 0,009	20,1 ± 0,9	<0,003	<0,013	3 ± 0,3	0,24 ± 0,03	<0,003
VPE9M	1,8 ± 0,1	0,041 ± 0,004	23,9 ± 0,9	<0,003	<0,013	0,68 ± 0,07	0,027 ± 0,009	<0,003
ASP	3,4 ± 0,4	0,19 ± 0,02	0,23 ± 0,03	<0,003	0,017 ± 0,002	5,1 ± 0,6	0,61 ± 0,06	<0,003
PARATY	1,9 ± 0,2	0,23 ± 0,03	18,1 ± 0,9	<0,003	0,014 ± 0,002	2,2 ± 0,3	0,25 ± 0,03	<0,003
ARAXÁ	0,108 ± 0,008	0,022 ± 0,002	2,5 ± 0,2	<0,003	0,026 ± 0,002	1 ± 0,2	0,45 ± 0,05	<0,003

Tabela 19 – Concentração (%) dos elementos determinados por fluorescência de raios X nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=1).

(conclusão)

Amostra	Rb ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	SrO	TiO ₂	Y ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂
ARGILA CINZA	<0,010	0,59 ± 0,06	62 ± 1	0,022 ± 0,002	0,02 ± 0,02	0,003 ± 0,001	0,0109 ± 0,001	0,0079 ± 0,001
CAL3M	<0,010	0,5 ± 0,05	63 ± 1	0,025 ± 0,003	0,21 ± 0,02	0,0039 ± 0,001	0,0167 ± 0,002	0,0098 ± 0,001
CAL6M	<0,010	0,39 ± 0,04	63 ± 1	0,025 ± 0,003	0,22 ± 0,02	0,0039 ± 0,001	0,0137 ± 0,001	0,0098 ± 0,001
CAL9M	<0,010	0,34 ± 0,04	62 ± 1	0,024 ± 0,003	0,2 ± 0,02	0,0039 ± 0,001	0,016 ± 0,002	0,0078 ± 0,001
CAL3MP	<0,010	0,39 ± 0,04	62 ± 1	0,021 ± 0,002	0,23 ± 0,02	0,0029 ± 0,001	0,0108 ± 0,001	0,0108 ± 0,001
CAL6MP	<0,010	0,51 ± 0,05	63 ± 1	0,022 ± 0,002	0,23 ± 0,02	0,0029 ± 0,001	0,0108 ± 0,001	0,0098 ± 0,001
CAL9MP	<0,010	0,49 ± 0,05	62 ± 1	0,021 ± 0,002	0,18 ± 0,02	0,004 ± 0,001	0,016 ± 0,002	0,012 ± 0,001
CPC3M	<0,010	0,57 ± 0,06	62 ± 1	0,025 ± 0,003	0,14 ± 0,01	0,004 ± 0,001	<0,011	0,01 ± 0,001
CPC6M	<0,010	0,45 ± 0,05	61 ± 1	0,026 ± 0,003	0,2 ± 0,02	0,004 ± 0,001	0,015 ± 0,002	0,009 ± 0,001
CPC9M	<0,010	1,4 ± 0,2	58 ± 1	0,01 ± 0,001	0,36 ± 0,04	0,044 ± 0,005	0,09 ± 0,009	0,015 ± 0,002
CPE3M	<0,010	1,9 ± 0,2	39 ± 1	0,023 ± 0,002	0,17 ± 0,02	<0,003	0,014 ± 0,002	0,006 ± 0,001
CPE6M	<0,010	1,09 ± 0,09	42 ± 1	0,015 ± 0,002	0,16 ± 0,02	0,003 ± 0,001	0,014 ± 0,002	0,007 ± 0,001
CPE9M	0,035 ± 0,004	0,55 ± 0,06	32 ± 1	0,014 ± 0,002	0,85 ± 0,08	<0,003	0,017 ± 0,002	0,007 ± 0,001
ARGILA VERDE	0,019 ± 0,002	0,54 ± 0,05	47 ± 1	0,016 ± 0,002	1,1 ± 0,09	<0,003	0,019 ± 0,002	0,008 ± 0,001
VAL3M	0,02 ± 0,002	0,4 ± 0,04	48 ± 1	0,016 ± 0,002	1,24 ± 0,1	<0,003	0,015 ± 0,002	0,009 ± 0,001
VAL6M	0,019 ± 0,002	0,86 ± 0,08	50 ± 1	0,02 ± 0,002	1,13 ± 0,09	<0,003	0,011 ± 0,002	0,009 ± 0,001
VAL9M	0,019 ± 0,002	0,33 ± 0,04	48 ± 1	0,014 ± 0,002	1,21 ± 0,09	0,011 ± 0,001	0,023 ± 0,003	0,006 ± 0,001
VPC3M	0,023 ± 0,003	0,26 ± 0,03	47 ± 1	0,015 ± 0,002	1,11 ± 0,09	<0,003	0,023 ± 0,002	0,005 ± 0,001
VPC6M	0,024 ± 0,003	0,33 ± 0,04	48 ± 1	0,021 ± 0,002	1,22 ± 0,09	<0,003	0,024 ± 0,003	0,007 ± 0,001
VPC9M	0,022 ± 0,002	0,46 ± 0,05	49 ± 1	0,025 ± 0,003	1,21 ± 0,09	0,011 ± 0,001	0,018 ± 0,002	0,007 ± 0,001
VPE3M	0,029 ± 0,003	0,99 ± 0,09	33 ± 1	0,014 ± 0,002	0,9 ± 0,09	<0,003	0,01 ± 0,001	0,006 ± 0,001
VPE6M	0,026 ± 0,003	0,96 ± 0,09	21 ± 1	0,012 ± 0,001	0,74 ± 0,08	<0,003	0,013 ± 0,002	0,004 ± 0,001
VPE9M	<0,010	0,52 ± 0,05	27 ± 1	0,018 ± 0,002	0,1 ± 0,01	0,003 ± 0,001	0,011 ± 0,001	0,007 ± 0,001
ASP	0,019 ± 0,002	0,58 ± 0,06	46 ± 1	0,015 ± 0,002	1,02 ± 0,09	<0,003	0,02 ± 0,002	0,006 ± 0,001
PARATY	0,024 ± 0,003	1,21 ± 0,09	26 ± 1	0,012 ± 0,002	1,12 ± 0,09	<0,003	0,017 ± 0,002	0,006 ± 0,001
ARAXÁ	<0,010	1,5 ± 0,2	57 ± 1	<0,010	1,8 ± 0,2	0,002 ± 0,001	<0,011	0,015 ± 0,002

Fonte: autor da tese.

Tabela 20 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(continua)

Amostra	As	Ba	Br	Ca (%)	Cd*	Ce	Co	Cr	Cs
ARGILA CINZA	9,3 $\pm$ 0,1	316 $\pm$ 11	7,1 $\pm$ 0,1	1,13 $\pm$ 0,02	0,97 $\pm$ 0,01	98,6 $\pm$ 0,4	1,16 $\pm$ 0,02	7,2 $\pm$ 0,2	0,33 $\pm$ 0,06
CAL3M	9,1 $\pm$ 0,1	351 $\pm$ 11	9,5 $\pm$ 0,1	1,08 $\pm$ 0,02	0,086 $\pm$ 0,002	112,7 $\pm$ 0,4	1,33 $\pm$ 0,01	7,1 $\pm$ 0,2	0,52 $\pm$ 0,05
CAL6M	9,8 $\pm$ 0,2	475 $\pm$ 17	0,7 $\pm$ 0,1	1,07 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,01	97,4 $\pm$ 0,4	1,36 $\pm$ 0,02	6,8 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,06
CAL9M	7,9 $\pm$ 0,2	355 $\pm$ 17	2,7 $\pm$ 0,1	0,75 $\pm$ 0,02	0,2661 $\pm$ 0,0003	103 $\pm$ 2	1,36 $\pm$ 0,02	6,6 $\pm$ 0,3	0,53 $\pm$ 0,08
CAL3MP	8,2 $\pm$ 0,1	429 $\pm$ 40	0,8 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1	0,32 $\pm$ 0,05	95 $\pm$ 2	1,55 $\pm$ 0,02	6,2 $\pm$ 0,2	0,76 $\pm$ 0,05
CAL6MP	7 $\pm$ 0,5	305 $\pm$ 49	<LD	0,68 $\pm$ 0,04	0,132 $\pm$ 0,007	93 $\pm$ 2	1,13 $\pm$ 0,07	5,1 $\pm$ 0,5	0,54 $\pm$ 0,09
CAL9MP	3,4 $\pm$ 0,1	312 $\pm$ 32	<LD	0,62 $\pm$ 0,03	0,25 $\pm$ 0,02	78 $\pm$ 2	1,16 $\pm$ 0,02	9 $\pm$ 0,4	0,35 $\pm$ 0,08
CPC3M	8,6 $\pm$ 0,2	403 $\pm$ 24	4,9 $\pm$ 0,3	0,55 $\pm$ 0,01	0,335 $\pm$ 0,004	104 $\pm$ 2	1,44 $\pm$ 0,02	7,1 $\pm$ 0,3	0,91 $\pm$ 0,04
CPC6M	7,6 $\pm$ 0,2	363 $\pm$ 17	1,36 $\pm$ 0,05	1,16 $\pm$ 0,03	0,12 $\pm$ 0,01	74 $\pm$ 2	0,72 $\pm$ 0,02	7,4 $\pm$ 0,2	0,88 $\pm$ 0,07
CPC9M	14,5 $\pm$ 0,2	1559 $\pm$ 107	2,7 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,1	ND	109 $\pm$ 2	2,83 $\pm$ 0,02	13,9 $\pm$ 0,4	2,36 $\pm$ 0,1
CPE3M	7,9 $\pm$ 0,2	396 $\pm$ 22	775 $\pm$ 2	0,63 $\pm$ 0,01	0,35 $\pm$ 0,01	80 $\pm$ 2	1,36 $\pm$ 0,02	4,3 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,04
CPE6M	5 $\pm$ 0,2	242 $\pm$ 14	161,1 $\pm$ 0,5	0,6 $\pm$ 0,02	0,17 $\pm$ 0,01	86 $\pm$ 2	1,41 $\pm$ 0,03	5,1 $\pm$ 0,3	0,57 $\pm$ 0,07
CPE9M	4,2 $\pm$ 0,1	260 $\pm$ 13	111,4 $\pm$ 0,4	0,61 $\pm$ 0,02	0,26 $\pm$ 0,02	73 $\pm$ 2	1,21 $\pm$ 0,01	3,7 $\pm$ 0,3	0,49 $\pm$ 0,06
ARGILA VERDE	6 $\pm$ 0,1	543 $\pm$ 21	1,1 $\pm$ 0,1	2,16 $\pm$ 0,05	0,014 $\pm$ 0,005	93,4 $\pm$ 0,4	17,5 $\pm$ 0,08	71 $\pm$ 1	11,44 $\pm$ 0,09
VAL3M	6 $\pm$ 0,1	401 $\pm$ 22	1,4 $\pm$ 0,1	1,69 $\pm$ 0,06	0,291 $\pm$ 0,008	93 $\pm$ 2	17,2 $\pm$ 0,12	72 $\pm$ 2	10 $\pm$ 0,1
VAL6M	5,3 $\pm$ 0,2	405 $\pm$ 28	1,6 $\pm$ 0,1	2,3 $\pm$ 0,1	0,08 $\pm$ 0,05	86 $\pm$ 2	17,94 $\pm$ 0,1	60 $\pm$ 1	11,9 $\pm$ 0,5
VAL9M	3,8 $\pm$ 0,1	520 $\pm$ 40	4,3 $\pm$ 0,1	2,03 $\pm$ 0,04	0,054 $\pm$ 0,006	97 $\pm$ 2	20,4 $\pm$ 0,2	96 $\pm$ 1	12,1 $\pm$ 0,6
VPC3M	2,8 $\pm$ 0,1	465 $\pm$ 29	4 $\pm$ 0,1	1,05 $\pm$ 0,04	0,34 $\pm$ 0,02	86 $\pm$ 2	18,2 $\pm$ 0,1	73 $\pm$ 1	13,4 $\pm$ 0,8
VPC6M	3,1 $\pm$ 0,3	526 $\pm$ 18	0,7 $\pm$ 0,1	0,54 $\pm$ 0,03	0,28 $\pm$ 0,009	112 $\pm$ 3	12 $\pm$ 0,1	44 $\pm$ 1	8,5 $\pm$ 0,8
VPC9M	6,1 $\pm$ 0,1	403 $\pm$ 49	3,5 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,1	0,075 $\pm$ 0,005	93 $\pm$ 2	18,3 $\pm$ 0,1	62 $\pm$ 1	13,4 $\pm$ 0,5
VPE3M	2,2 $\pm$ 0,1	453 $\pm$ 20	229,8 $\pm$ 0,7	1,9 $\pm$ 0,1	0,021 $\pm$ 0,003	78 $\pm$ 2	14,9 $\pm$ 0,1	59 $\pm$ 1	9,9 $\pm$ 0,6
VPE6M	2,6 $\pm$ 0,1	388 $\pm$ 24	112,5 $\pm$ 0,4	0,56 $\pm$ 0,02	0,191 $\pm$ 0,0005	66 $\pm$ 2	14,2 $\pm$ 0,1	53 $\pm$ 1	9,1 $\pm$ 0,7
VPE9M	3,4 $\pm$ 0,2	392 $\pm$ 20	77,2 $\pm$ 0,4	0,61 $\pm$ 0,03	0,387 $\pm$ 0,01	81 $\pm$ 2	16,7 $\pm$ 0,2	61 $\pm$ 1	11 $\pm$ 0,8
ASP	4,9 $\pm$ 0,1	672 $\pm$ 30	9,9 $\pm$ 0,1	2,54 $\pm$ 0,06	0,1161 $\pm$ 0,0007	88 $\pm$ 2	20,6 $\pm$ 0,1	107 $\pm$ 1	13,8 $\pm$ 0,1
PARATY	11,3 $\pm$ 0,2	307 $\pm$ 14	244 $\pm$ 1	0,84 $\pm$ 0,02	0,31 $\pm$ 0,03	156 $\pm$ 4	12,8 $\pm$ 0,1	86,8 $\pm$ 0,9	6,2 $\pm$ 0,3
ARAXÁ	1,5 $\pm$ 0,1	170 $\pm$ 9	6,2 $\pm$ 0,1	0,54 $\pm$ 0,02	0,349 $\pm$ 0,004	82 $\pm$ 2	2,55 $\pm$ 0,03	116 $\pm$ 1	3,23 $\pm$ 0,04

Tabela 20 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(continuação)

Amostra	Cu*	Eu	Fe (%)	Hf	K (%)	La	Lu	Mg (%)	Mn
ARGILA CINZA	2,3 $\pm$ 0,08	0,99 $\pm$ 0,01	2,23 $\pm$ 0,02	7,07 $\pm$ 0,03	0,45 $\pm$ 0,04	50,6 $\pm$ 0,6	0,52 $\pm$ 0,01	2,3 $\pm$ 0,1	224 $\pm$ 2
CAL3M	1,38 $\pm$ 0,1	0,74 $\pm$ 0,01	2,72 $\pm$ 0,02	7,98 $\pm$ 0,02	0,54 $\pm$ 0,06	54,4 $\pm$ 0,7	0,618 $\pm$ 0,04	2 $\pm$ 0,1	232 $\pm$ 4
CAL6M	4,62 $\pm$ 0,04	0,65 $\pm$ 0,01	2,41 $\pm$ 0,02	7,65 $\pm$ 0,03	0,48 $\pm$ 0,03	47,6 $\pm$ 0,9	0,56 $\pm$ 0,01	1,9 $\pm$ 0,1	275 $\pm$ 3
CAL9M	1,48 $\pm$ 0,03	0,63 $\pm$ 0,01	2,68 $\pm$ 0,02	8,1 $\pm$ 0,06	0,65 $\pm$ 0,05	50 $\pm$ 1	0,56 $\pm$ 0,01	3 $\pm$ 0,3	343 $\pm$ 4
CAL3MP	6,03 $\pm$ 0,03	0,57 $\pm$ 0,01	2,49 $\pm$ 0,02	8,54 $\pm$ 0,06	1,1 $\pm$ 0,2	48,8 $\pm$ 0,5	0,45 $\pm$ 0,02	1,5 $\pm$ 0,2	268 $\pm$ 4
CAL6MP	12,5 $\pm$ 0,2	0,45 $\pm$ 0,01	2,38 $\pm$ 0,02	7,6 $\pm$ 0,06	1,4 $\pm$ 0,3	40,4 $\pm$ 0,6	0,4 $\pm$ 0,02	3 $\pm$ 1	254 $\pm$ 8
CAL9MP	5,05 $\pm$ 0,4	0,4 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,02	6,7 $\pm$ 0,05	1,1 $\pm$ 0,4	42,3 $\pm$ 0,6	0,37 $\pm$ 0,02	4 $\pm$ 1	319 $\pm$ 10
CPC3M	3,73 $\pm$ 0,04	0,74 $\pm$ 0,01	2,66 $\pm$ 0,02	7,89 $\pm$ 0,06	0,6 $\pm$ 0,1	52 $\pm$ 1	0,59 $\pm$ 0,01	2 $\pm$ 0,7	313 $\pm$ 6
CPC6M	3 $\pm$ 0,3	0,71 $\pm$ 0,02	1,17 $\pm$ 0,01	4,77 $\pm$ 0,04	0,9 $\pm$ 0,2	53,1 $\pm$ 0,9	0,32 $\pm$ 0,01	1,33 $\pm$ 0,07	284 $\pm$ 4
CPC9M	ND	1,53 $\pm$ 0,04	3,64 $\pm$ 0,03	17,5 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,2	58 $\pm$ 0,8	1,02 $\pm$ 0,04	<LD	1126 $\pm$ 16
CPE3M	2,57 $\pm$ 0,006	0,61 $\pm$ 0,01	2,16 $\pm$ 0,02	6,35 $\pm$ 0,05	7,59 $\pm$ 0,07	39,6 $\pm$ 0,7	0,47 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,3	174 $\pm$ 4
CPE6M	0,9 $\pm$ 0,1	0,47 $\pm$ 0,01	2,14 $\pm$ 0,01	6,86 $\pm$ 0,05	1 $\pm$ 0,2	48,4 $\pm$ 0,8	0,38 $\pm$ 0,01	1,7 $\pm$ 0,3	165 $\pm$ 3
CPE9M	6 $\pm$ 1	0,41 $\pm$ 0,01	1,88 $\pm$ 0,01	6,13 $\pm$ 0,04	1,1 $\pm$ 0,2	42,9 $\pm$ 0,7	0,34 $\pm$ 0,01	<LD	440 $\pm$ 16
ARGILA VERDE	24 $\pm$ 3	1,43 $\pm$ 0,01	4,88 $\pm$ 0,04	3,62 $\pm$ 0,02	2,6 $\pm$ 0,1	47 $\pm$ 1	0,39 $\pm$ 0,01	2,6 $\pm$ 0,2	1159 $\pm$ 12
VAL3M	32,9 $\pm$ 0,3	1,36 $\pm$ 0,04	4,91 $\pm$ 0,04	3,13 $\pm$ 0,03	6 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1	0,34 $\pm$ 0,01	2,1 $\pm$ 0,3	809 $\pm$ 7
VAL6M	26,1 $\pm$ 0,2	1,13 $\pm$ 0,03	4,5 $\pm$ 0,03	3,39 $\pm$ 0,03	5 $\pm$ 1	47,3 $\pm$ 0,6	0,29 $\pm$ 0,01	1 $\pm$ 0,2	600 $\pm$ 5
VAL9M	25 $\pm$ 2	1,13 $\pm$ 0,02	5,45 $\pm$ 0,04	3,64 $\pm$ 0,03	4,3 $\pm$ 0,7	60,7 $\pm$ 0,8	0,32 $\pm$ 0,01	1,7 $\pm$ 0,3	803 $\pm$ 8
VPC3M	14 $\pm$ 1	1,76 $\pm$ 0,03	4,88 $\pm$ 0,03	1,72 $\pm$ 0,02	2,8 $\pm$ 0,3	46,9 $\pm$ 0,9	0,29 $\pm$ 0,01	1,5 $\pm$ 0,2	675 $\pm$ 7
VPC6M	28,89 $\pm$ 0,08	1,1 $\pm$ 0,03	4,61 $\pm$ 0,05	7,2 $\pm$ 0,06	4,5 $\pm$ 0,5	55,2 $\pm$ 0,9	0,51 $\pm$ 0,02	3,7 $\pm$ 2	859 $\pm$ 14
VPC9M	26,3 $\pm$ 0,3	1,12 $\pm$ 0,03	4,62 $\pm$ 0,03	4,02 $\pm$ 0,03	4 $\pm$ 0,4	65 $\pm$ 1	0,29 $\pm$ 0,01	3 $\pm$ 2	795 $\pm$ 13
VPE3M	20,1 $\pm$ 0,8	1,45 $\pm$ 0,02	3,82 $\pm$ 0,03	2,69 $\pm$ 0,02	1,2 $\pm$ 0,2	39 $\pm$ 0,8	0,32 $\pm$ 0,01	0,8 $\pm$ 0,4	767 $\pm$ 13
VPE6M	25 $\pm$ 2	0,94 $\pm$ 0,02	3,78 $\pm$ 0,04	2,26 $\pm$ 0,02	4 $\pm$ 0,3	40,3 $\pm$ 0,7	0,22 $\pm$ 0,01	1,1 $\pm$ 0,4	809 $\pm$ 14
VPE9M	26,3 $\pm$ 0,8	1,13 $\pm$ 0,03	4,48 $\pm$ 0,05	3,32 $\pm$ 0,03	5,6 $\pm$ 0,7	48,7 $\pm$ 0,7	0,3 $\pm$ 0,01	0,9 $\pm$ 0,2	838 $\pm$ 8
ASP	46,6 $\pm$ 0,6	0,99 $\pm$ 0,01	5,31 $\pm$ 0,03	3,08 $\pm$ 0,02	2,7 $\pm$ 0,3	49,9 $\pm$ 0,8	0,29 $\pm$ 0,01	<LD	3350 $\pm$ 85
PARATY	10 $\pm$ 0,2	1,38 $\pm$ 0,01	4,78 $\pm$ 0,04	3,04 $\pm$ 0,02	1,16 $\pm$ 0,07	92,3 $\pm$ 1,2	0,28 $\pm$ 0,01	1,3 $\pm$ 0,3	1159 $\pm$ 20
ARAXÁ	15 $\pm$ 2	0,694 $\pm$ 0,004	0,718 $\pm$ 0,004	12,01 $\pm$ 0,08	0,33 $\pm$ 0,04	39,1 $\pm$ 0,6	0,32 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,03	77 $\pm$ 2

Tabela 20 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(continuação)

Amostra	Na (%)	Nd	Ni*	Pb*	Rb	Sb	Sc	Se	Sm
ARGILA CINZA	1,47 $\pm$ 0,02	47 $\pm$ 3	1,3 $\pm$ 0,3	58,6 $\pm$ 0,6	14,5 $\pm$ 0,4	1,23 $\pm$ 0,02	5,49 $\pm$ 0,02	1,5 $\pm$ 0,07	10,3 $\pm$ 0,3
CAL3M	1,25 $\pm$ 0,02	55 $\pm$ 3	1,27 $\pm$ 0,03	44 $\pm$ 2	13,7 $\pm$ 0,4	1,42 $\pm$ 0,02	6,3 $\pm$ 0,02	1,72 $\pm$ 0,05	11,3 $\pm$ 0,3
CAL6M	1,06 $\pm$ 0,02	53 $\pm$ 1	4,7 $\pm$ 0,2	32,8 $\pm$ 0,3	16,6 $\pm$ 0,5	1,32 $\pm$ 0,03	5,23 $\pm$ 0,01	2,22 $\pm$ 0,1	11,6 $\pm$ 0,3
CAL9M	0,89 $\pm$ 0,01	64 $\pm$ 3	0,94 $\pm$ 0,2	39 $\pm$ 1	17 $\pm$ 0,7	1,13 $\pm$ 0,06	6,12 $\pm$ 0,02	3,19 $\pm$ 0,11	11,4 $\pm$ 0,3
CAL3MP	1,28 $\pm$ 0,03	48 $\pm$ 3	194 $\pm$ 3	37,3 $\pm$ 0,2	15,7 $\pm$ 0,8	1,48 $\pm$ 0,07	3,3 $\pm$ 0,02	1,23 $\pm$ 0,03	9,3 $\pm$ 0,3
CAL6MP	1,19 $\pm$ 0,03	46 $\pm$ 2	701 $\pm$ 15	32,7 $\pm$ 0,8	15,2 $\pm$ 1,9	0,65 $\pm$ 0,04	3,32 $\pm$ 0,02	1,27 $\pm$ 0,08	6,3 $\pm$ 0,2
CAL9MP	1,18 $\pm$ 0,03	39 $\pm$ 2	127 $\pm$ 4	41,4 $\pm$ 0,7	13 $\pm$ 1	1,17 $\pm$ 0,06	2,74 $\pm$ 0,01	1,01 $\pm$ 0,1	8,1 $\pm$ 0,2
CPC3M	1,22 $\pm$ 0,02	48 $\pm$ 1	39,2 $\pm$ 0,2	56,67 $\pm$ 0,03	20,4 $\pm$ 0,9	1,19 $\pm$ 0,02	6,27 $\pm$ 0,02	1,4 $\pm$ 0,2	21 $\pm$ 1
CPC6M	1,52 $\pm$ 0,03	36 $\pm$ 1	0,97 $\pm$ 0,01	41,9 $\pm$ 0,7	24 $\pm$ 1	1,18 $\pm$ 0,04	4,29 $\pm$ 0,02	0,68 $\pm$ 0,04	9,6 $\pm$ 0,3
CPC9M	2,33 $\pm$ 0,04	68 $\pm$ 2	ND	ND	111 $\pm$ 4	3,64 $\pm$ 0,14	3,13 $\pm$ 0,01	1,3 $\pm$ 0,2	10,9 $\pm$ 0,3
CPE3M	5,43 $\pm$ 0,09	38 $\pm$ 1	1,04 $\pm$ 0,2	63,2 $\pm$ 0,9	12,6 $\pm$ 0,6	1,02 $\pm$ 0,02	4,86 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 0,2	14,9 $\pm$ 0,8
CPE6M	4,09 $\pm$ 0,09	43 $\pm$ 1	3,7 $\pm$ 0,2	36 $\pm$ 2	10,3 $\pm$ 0,6	0,92 $\pm$ 0,04	4,51 $\pm$ 0,02	1,06 $\pm$ 0,06	8,9 $\pm$ 0,2
CPE9M	3,84 $\pm$ 0,08	38 $\pm$ 1	50 $\pm$ 2	33,1 $\pm$ 0,6	10,3 $\pm$ 0,6	0,84 $\pm$ 0,03	3,84 $\pm$ 0,02	1,05 $\pm$ 0,05	7,7 $\pm$ 0,2
ARGILA VERDE	0,13 $\pm$ 0,002	42 $\pm$ 1	19 $\pm$ 0,3	22,5 $\pm$ 0,1	195 $\pm$ 2	0,59 $\pm$ 0,02	17,11 $\pm$ 0,05	1,4 $\pm$ 0,1	8,3 $\pm$ 0,2
VAL3M	0,12 $\pm$ 0,003	39 $\pm$ 1	49,8 $\pm$ 1,8	31 $\pm$ 0,1	208 $\pm$ 6	0,61 $\pm$ 0,03	17,52 $\pm$ 0,06	1,4 $\pm$ 0,3	8 $\pm$ 0,2
VAL6M	0,41 $\pm$ 0,01	38 $\pm$ 5	77,41 $\pm$ 0,002	21 $\pm$ 1	207 $\pm$ 7	0,53 $\pm$ 0,03	13,55 $\pm$ 0,05	0,8 $\pm$ 0,1	6,3 $\pm$ 0,2
VAL9M	0,148 $\pm$ 0,003	42 $\pm$ 1	52,1 $\pm$ 0,3	20 $\pm$ 1	199 $\pm$ 7	1,02 $\pm$ 0,03	10,92 $\pm$ 0,04	1 $\pm$ 0,3	7,74 $\pm$ 0,02
VPC3M	0,68 $\pm$ 0,01	37 $\pm$ 1	44,3 $\pm$ 0,7	30,4 $\pm$ 0,1	219 $\pm$ 7	0,56 $\pm$ 0,02	18,76 $\pm$ 0,06	<LD	7,4 $\pm$ 0,2
VPC6M	0,47 $\pm$ 0,01	58 $\pm$ 1	33 $\pm$ 3	31,97 $\pm$ 0,06	150 $\pm$ 7	0,6 $\pm$ 0,3	9,4 $\pm$ 0,04	1,4 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,2
VPC9M	0,51 $\pm$ 0,01	52 $\pm$ 3	105,9 $\pm$ 0,2	22 $\pm$ 1	229 $\pm$ 7	0,55 $\pm$ 0,03	13,76 $\pm$ 0,05	2,1 $\pm$ 0,4	12,5 $\pm$ 0,4
VPE3M	3,38 $\pm$ 0,05	34 $\pm$ 1	19,2 $\pm$ 0,7	30,4 $\pm$ 0,1	180 $\pm$ 5	0,14 $\pm$ 0,01	14,86 $\pm$ 0,05	0,8 $\pm$ 0,2	6,5 $\pm$ 0,2
VPE6M	2,43 $\pm$ 0,06	30 $\pm$ 2	29 $\pm$ 2	19 $\pm$ 0,6	153 $\pm$ 6	0,22 $\pm$ 0,02	10,64 $\pm$ 0,04	0,47 $\pm$ 0,07	5,6 $\pm$ 0,2
VPE9M	2,06 $\pm$ 0,05	35 $\pm$ 1	201 $\pm$ 6	24 $\pm$ 2	171 $\pm$ 6	0,49 $\pm$ 0,04	12,41 $\pm$ 0,05	0,4 $\pm$ 0,05	6,8 $\pm$ 0,2
ASP	0,241 $\pm$ 0,004	37 $\pm$ 2	96 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1	216 $\pm$ 3	0,64 $\pm$ 0,02	10,99 $\pm$ 0,04	1,26 $\pm$ 0,1	6,8 $\pm$ 0,2
PARATY	2,001 $\pm$ 0,03	62 $\pm$ 1	44,3 $\pm$ 0,2	74 $\pm$ 0,3	86 $\pm$ 3	0,23 $\pm$ 0,02	8,83 $\pm$ 0,03	1,07 $\pm$ 0,06	8,75 $\pm$ 0,02
ARAXÁ	1,101 $\pm$ 0,02	28 $\pm$ 1	108,9 $\pm$ 0,5	10,7 $\pm$ 0,9	15 $\pm$ 0,3	0,51 $\pm$ 0,02	4,47 $\pm$ 0,02	1,5 $\pm$ 0,05	4,6 $\pm$ 0,1

Tabela 20 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) dos elementos determinados por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(conclusão)									
Amostra	Ta	Tb	Th	Ti	U	V	Yb	Zn	Zr
ARGILA CINZA	2,4 $\pm$ 0,03	1,5 $\pm$ 0,05	37,4 $\pm$ 0,1	<LD	13 $\pm$ 0,2	<LD	1,83 $\pm$ 0,02	90 $\pm$ 1	302 $\pm$ 14
CAL3M	2,71 $\pm$ 0,03	1,68 $\pm$ 0,02	44 $\pm$ 0,1	<LD	14,5 $\pm$ 0,2	<LD	3,58 $\pm$ 0,02	85 $\pm$ 1	329 $\pm$ 10
CAL6M	2,16 $\pm$ 0,03	1,41 $\pm$ 0,05	36,1 $\pm$ 0,1	0,18 $\pm$ 0,05	7,3 $\pm$ 0,2	<LD	3,64 $\pm$ 0,04	108 $\pm$ 2	315 $\pm$ 20
CAL9M	3,37 $\pm$ 0,07	1,37 $\pm$ 0,04	40 $\pm$ 2	<LD	13,3 $\pm$ 0,4	<LD	3,6 $\pm$ 0,2	86 $\pm$ 3	327 $\pm$ 10
CAL3MP	3,1 $\pm$ 0,1	1,68 $\pm$ 0,05	39 $\pm$ 2	<LD	12,1 $\pm$ 0,2	<LD	3,6 $\pm$ 0,2	106 $\pm$ 3	270 $\pm$ 9
CAL6MP	2,55 $\pm$ 0,09	1,73 $\pm$ 0,09	39 $\pm$ 2	<LD	7,2 $\pm$ 0,2	<LD	3,3 $\pm$ 0,2	69 $\pm$ 2	238 $\pm$ 21
CAL9MP	2,2 $\pm$ 0,08	1,43 $\pm$ 0,05	33 $\pm$ 1	<LD	11 $\pm$ 0,2	<LD	2,9 $\pm$ 0,1	70 $\pm$ 2	240 $\pm$ 14
CPC3M	2,72 $\pm$ 0,05	1,39 $\pm$ 0,05	41 $\pm$ 2	<LD	14 $\pm$ 0,5	<LD	3,6 $\pm$ 0,2	92 $\pm$ 2	285 $\pm$ 11
CPC6M	1,36 $\pm$ 0,05	62 $\pm$ 1	23,8 $\pm$ 0,3	<LD	13 $\pm$ 0,5	<LD	2,4 $\pm$ 0,1	111 $\pm$ 6	322 $\pm$ 18
CPC9M	2,41 $\pm$ 0,07	2,03 $\pm$ 0,03	30 $\pm$ 1	<LD	15,6 $\pm$ 0,3	<LD	7,5 $\pm$ 0,4	737 $\pm$ 18	745 $\pm$ 22
CPE3M	2,14 $\pm$ 0,04	1,02 $\pm$ 0,03	31 $\pm$ 1	<LD	10,6 $\pm$ 0,4	<LD	2,9 $\pm$ 0,1	102 $\pm$ 2	250 $\pm$ 9
CPE6M	2,44 $\pm$ 0,07	1,39 $\pm$ 0,05	34 $\pm$ 1	<LD	12,6 $\pm$ 0,5	<LD	2,8 $\pm$ 0,2	53 $\pm$ 2	236 $\pm$ 9
CPE9M	2,12 $\pm$ 0,06	1,15 $\pm$ 0,05	29 $\pm$ 1	<LD	10,3 $\pm$ 0,4	<LD	2,4 $\pm$ 0,2	61 $\pm$ 2	207 $\pm$ 11
ARGILA VERDE	1,08 $\pm$ 0,02	0,72 $\pm$ 0,03	18,03 $\pm$ 0,06	0,45 $\pm$ 0,05	2,9 $\pm$ 0,1	109 $\pm$ 4	2,4 $\pm$ 0,1	207 $\pm$ 3	225 $\pm$ 23
VAL3M	1,15 $\pm$ 0,03	0,83 $\pm$ 0,05	17 $\pm$ 1	3,2 $\pm$ 0,7	6 $\pm$ 0,2	101 $\pm$ 11	1,6 $\pm$ 0,1	97 $\pm$ 3	108 $\pm$ 33
VAL6M	1,28 $\pm$ 0,04	0,84 $\pm$ 0,06	17,08 $\pm$ 0,7	3,1 $\pm$ 0,5	4,2 $\pm$ 0,1	70 $\pm$ 8	2,1 $\pm$ 0,1	126 $\pm$ 3	163 $\pm$ 11
VAL9M	1,38 $\pm$ 0,06	1,3 $\pm$ 0,1	19 $\pm$ 0,8	2,5 $\pm$ 0,6	10 $\pm$ 2	79 $\pm$ 9	2,4 $\pm$ 0,1	123 $\pm$ 3	211 $\pm$ 21
VPC3M	1,39 $\pm$ 0,04	0,35 $\pm$ 0,07	17,3 $\pm$ 0,7	4,2 $\pm$ 0,7	5,7 $\pm$ 0,2	88 $\pm$ 10	1,7 $\pm$ 0,1	230 $\pm$ 6	267 $\pm$ 29
VPC6M	3,5 $\pm$ 0,6	1,4 $\pm$ 0,1	37,9 $\pm$ 1,7	3 $\pm$ 0,7	6,2 $\pm$ 0,3	162 $\pm$ 10	4,3 $\pm$ 0,2	103 $\pm$ 4	265 $\pm$ 17
VPC9M	4,7 $\pm$ 0,2	0,91 $\pm$ 0,02	18,5 $\pm$ 0,9	2,9 $\pm$ 0,6	13,1 $\pm$ 0,2	68 $\pm$ 9	2,2 $\pm$ 0,1	123 $\pm$ 3	220 $\pm$ 14
VPE3M	0,75 $\pm$ 0,06	0,58 $\pm$ 0,04	14,8 $\pm$ 0,6	3,8 $\pm$ 0,9	4,4 $\pm$ 0,2	95 $\pm$ 11	1,8 $\pm$ 0,1	167 $\pm$ 4	165 $\pm$ 12
VPE6M	1,1 $\pm$ 0,3	0,74 $\pm$ 0,07	13,6 $\pm$ 0,7	1 $\pm$ 0,4	4,7 $\pm$ 0,3	62 $\pm$ 6	1,8 $\pm$ 0,1	91 $\pm$ 3	177 $\pm$ 18
VPE9M	1,22 $\pm$ 0,4	0,6 $\pm$ 0,13	17 $\pm$ 0,7	0,32 $\pm$ 0,05	5,6 $\pm$ 0,3	27 $\pm$ 13	2,2 $\pm$ 0,1	113 $\pm$ 4	172 $\pm$ 67
ASP	1,55 $\pm$ 0,09	0,6 $\pm$ 0,1	17,3 $\pm$ 0,7	0,47 $\pm$ 0,09	5,5 $\pm$ 0,1	72 $\pm$ 9	2,3 $\pm$ 0,1	182 $\pm$ 4	203 $\pm$ 7
PARATY	1,11 $\pm$ 0,04	1,31 $\pm$ 0,02	21 $\pm$ 1	0,42 $\pm$ 0,04	2,7 $\pm$ 0,1	108 $\pm$ 5	2,4 $\pm$ 0,1	103 $\pm$ 2	153 $\pm$ 8
ARAXÁ	2,4 $\pm$ 0,1	0,67 $\pm$ 0,01	9,96 $\pm$ 0,4	0,45 $\pm$ 0,09	2,6 $\pm$ 0,1	40 $\pm$ 4	2,3 $\pm$ 0,1	43 $\pm$ 1	432 $\pm$ 8

* valor determinado por GF AAS.

<LD = abaixo do limite de detecção.

ND = não determinado.

Fonte: autor da tese.

Tabela 21 - Intervalo de variação das concentrações, em mg kg⁻¹, dos elementos traço em peloides de algumas regiões do mundo estudados por outros autores.

	Gouvea (2018)		Silva et al., (2016)*		Silva et al., (2016)		Sanches- Espejo et al., (2014)		Quintela et al., (2012)		Baschini, et al., (2010)	
	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN	MAX	MIN
As	35,2	4,8	2,4	0,6	21	2,5	15,6	1,8	39	2,5	5,5	1,9
Ba	516	166	1894	160	736	95	359	25	799	147,7	831	254
Br	148,8	32,7	6	1,28	5,4	0,5	-	-	554,7	1,9	-	-
Cd	0,49	0,003	0,053	0,006	0,105	0,016	0,2	<0,1	0,5	0,1	0,4	0,1
Ce	73	32	165	26	161	20	-	-	-	-	98,1	25,8
Co	10,7	3,81	48	1,7	17,4	2,5	19,2	5	16,8	4	13	8
Cr	69	30	144	18	92	4,4	101	16	68,2	14,6	-	-
Cs	5,5	1,8	3,7	0,78	11	4,2	-	-	-	-	14	0,6
Eu	1,64	0,51	5,7	0,09	2,54	0,58	-	-	-	-	1,89	0,49
Hf	7,9	2,7	15	6	14,9	2,1	-	-	-	-	15,3	3,7
La	34,7	16,5	153	4,64	68	12,4	-	-	43,1	13,7	48,3	13
Lu	0,36	0,1	1,17	0,08	0,91	0,2	-	-	-	-	0,55	0,1
Nd	40,9	12,4	120	3	77	14	-	-	-	-	50,5	11,2
Pb	30,8	12,4	36	6,7	121	16	13,4	8,1	37,5	8,5	36,3	15,8
Rb	86	40	135	7	179	44	-	-	-	-	34,7	9,4
Sb	0,51	0,13	0,4	0,09	2	0,4	0,5	0,1	4,3	0,1	0,4	0,1
Sc	12,35	4,9	28,6	6,4	13,8	1,6	-	-	14	3	32	13
Sm	8	2,6	33,8	0,53	12,4	2,4	-	-	-	-	10	3,5
Ta	0,99	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2	0,3
Tb	0,6	0	3,1	0,11	2,1	0,25	-	-	-	-	1,17	0,28
Th	10,3	5,2	11,4	3,4	21	4,3	-	-	12,8	4,8	22,6	7,7
U	4,4	2,9	3,1	0,8	5,2	2,7	-	-	-	-	4,8	1,4
Yb	1,8	0,6	6,4	0,3	5,1	1	-	-	-	-	3,66	0,72
Zn	129	36	546	37	314	67	-	-	160,4	33,1	89	13

* argilas comerciais.

- valor não determinado pelo autor.

Fonte: BASCHINI et al., (2010); GOUVÊA (2018); QUINTELA et al., (2012); SÁNCHEZ-ESPEJO et al., (2014); SILVA, et al., (2016).

4.7.2 Avaliação do processo de maturação das argilas por análises estatísticas

Por meio da ANOVA e do teste Tukey HSD foi possível avaliar o comportamento dos elementos que constituem as argilas e peloides, verificando se o processo de maturação acarretou mudança de concentração desses elementos dependendo do tempo de maturação.

A argila cinza maturada com água corrente de Águas de Lindóia teve diminuição na concentração de Cd, Cu e Pb e diminuição na concentração de Co e Yb, sendo que para estes dois elementos, já notadas em três meses. Comparando os peloides desta argila em água parada notou-se diferença nas

concentrações de Cu, Ni e Sc nos três períodos de maturação e As, Pb e Se no nono mês. Estes resultados devem estar relacionados ao fato de a água de Águas de Lindóia ser hipossalina.

A argila cinza maturada com água de Poços de Caldas apresentou aumento da concentração de As, Ba, Ca, Cs, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Yb e Zn após nove meses de maturação. O Na aumentou progressivamente conforme o tempo enquanto as concentrações de Br, Cd e Pb diminuíram. É importante lembrar que esta argila foi maturada na fonte “Mariquinha”, cuja água apresenta concentração mais elevadas (Tabela 14), em relação às demais fontes, desses elementos que aumentaram a concentração.

A maturação da argila cinza em Peruíbe fez com que apenas as concentrações de Br, Cu, Na, Ni e Yb aumentassem, enquanto a dos elementos As, Ca, Cd, Ce, Lu, Pb, Sc, Ta e Th diminuíram.

A argila verde maturada em Águas de Lindóia teve as concentrações de Ni, U aumentadas (em três meses), de Br, Co e Cr (em nove meses), enquanto as concentrações de Sc e Zn diminuíram conforme o tempo. Esta argila maturada em Peruíbe apresentou aumento na concentração de Cd, Na e U, sendo que há uma tendência de aumento conforme o tempo para estes elementos e diminuição nas concentrações de Ba, Ca, Ni, U e Zn. Em Poços de Caldas houve diferença de concentração apenas do Ni, para esta argila, que apresenta aumento conforme o tempo. Este resultado está de acordo com os valores das concentrações da fonte Chiquinha, que apresenta concentrações abaixo das da fonte Mariquinha, sendo esta a causa mais provável para a pouca alteração nas concentrações dos peloides maturados nesta fonte.

Nota-se, portanto, que a quantidade e o tipo de elementos que varia após a maturação é diferente, conforme já descrito sobre as fontes de Poços de Caldas, dependendo da água utilizada, do tempo de maturação e das propriedades específicas de cada argila.

Comparando os peloides artificiais com os naturais, nota-se que, de forma geral, os peloides de argila cinza e argila verde apresentam maior número de elementos com concentrações diferentes dos naturais quando maturados em Águas de Lindóia. Em ambas as argilas, o menor número de elementos com concentrações diferentes dos peloides naturais foi com a maturação com água de Poços de Caldas, principalmente na argila verde, ou seja, há um maior número de

elementos com concentração semelhante após a maturação nesta água. O elemento Se foi o único que não apresentou diferença após a maturação independente da argila e água utilizada.

Um estudo realizado por KHALIL et al. (2018) mostrou que a concentração de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn tende a aumentar na fração trocável (que pode estar disponível para troca com paciente durante aplicação) em maturação com diferentes águas, porém, no presente estudo houve variação entre aumentar e diminuir das concentrações desses elementos com as diferentes águas.

A Tabela 22 mostra a relação dos elementos que apresentam diferença de concentração para todos os períodos de maturação (marcados com “X”) em comparação com os peloides naturais e, marcado em amarelo, os elementos que são diferentes dos três peloides naturais, simultaneamente.

Tabela 22 - Relação dos elementos que apresentam diferença de concentração (x) das argilas em todos os períodos de maturação nos três tipos de água em comparação com os peloides naturais de ASP, Paraty e Araxá.

Peloides	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Na	Nd	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
Argila cinza maturada em Águas de Lindóia																																
ASP		x		x			x	x	x	x		x	x	x		x			x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	
PARATY					x	x	x	x	x	x		x	x		x	x			x	x	x	x	x					x	x	x		x
ARAXÁ	x	x			x	x		x	x	x		x				x		x	x	x		x			x		x	x	x	x		
Argila cinza maturada em Poços de Caldas																																
ASP		x					x	x	x	x									x	x	x	x								x		
PARATY			x		x	x	x	x	x	x					x				x	x	x	x								x		
ARAXÁ	x	x			x			x		x									x	x		x				x				x		
Argila cinza maturada em Peruíbe																																
ASP		x		x			x	x		x		x		x		x			x	x	x								x	x		x
PARATY					x	x	x	x		x		x			x		x		x	x	x	x					x		x	x		
ARAXÁ					x			x		x		x	x			x			x	x									x	x		x
Argila verde maturada em Águas de Lindóia																																
ASP									x	x	x								x													x
PARATY	x		x		x	x	x		x	x					x		x		x	x	x		x						x			
ARAXÁ		x			x		x	x	x	x		x	x						x	x	x		x					x			x	x
Argila verde maturada em Poços de Caldas																																
ASP				x	x					x									x													
PARATY			x							x							x			x												
ARAXÁ					x							x								x												
Argila verde maturada em Peruíbe																																
ASP		x						x		x							x		x													
PARATY	x				x	x		x	x	x									x	x	x						x					
ARAXÁ		x			x		x	x	x			x	x						x	x	x		x				x					x

Fonte: autor da tese.

A análise de fatores aplicada, conforme a Tabela 23, mostra que os elementos (em vermelho) Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Mn, Rb e Sc (fator 1) contribuem com 33,11% (Tabela 24) da variância observada no conjunto de dados, enquanto Ba, Hf, Lu, Sb, Yb, Zn e Zr (fator 2) contribuem com 19,41%. Pode-se observar que a maioria desses elementos são os que aparecem com concentrações diferentes nos peloides artificiais quando comparado com os naturais e que, de forma geral, apresentaram mudança de concentração após o processo de maturação.

Tabela 23 - Análise de fatores obtida para a concentração dos elementos obtida por INAA e GF AAS nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Elemento	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
As	0,224	0,597	0,618	-0,142	0,081
Ba	-0,378	0,888	0,084	0,004	0,073
Br	0,161	-0,178	0,129	-0,729	0,004
Ca	-0,654	0,553	-0,037	0,088	0,211
Cd	0,293	-0,010	0,220	-0,247	-0,152
Ce	-0,122	0,174	0,852	0,038	-0,219
Cl	0,262	-0,351	0,049	-0,660	-0,344
Co	-0,943	-0,274	-0,041	0,092	-0,002
Cr	-0,804	-0,222	-0,185	-0,013	-0,160
Cs	-0,932	-0,238	-0,113	0,139	-0,005
Cu	-0,849	-0,072	-0,249	0,160	-0,171
Eu	-0,840	0,142	0,217	-0,018	0,141
Fe	-0,910	-0,082	0,266	0,128	-0,072
Hf	0,478	0,787	-0,008	0,049	-0,251
K	-0,780	0,080	0,050	0,131	0,095
La	-0,291	0,057	0,752	-0,027	0,051
Lu	0,293	0,839	0,328	0,077	-0,059
Mg	0,246	-0,241	0,365	0,662	-0,148
Mn	-0,725	0,146	0,012	-0,034	-0,054
Na	0,385	0,027	-0,061	-0,760	0,077
Nd	0,128	0,482	0,767	0,240	-0,182
Ni	0,109	-0,001	-0,250	0,153	-0,498
Pb	0,438	-0,031	0,723	-0,396	0,175
Rb	-0,946	-0,106	-0,073	0,168	0,048
Sb	0,273	0,911	0,135	0,046	0,122
Sc	-0,824	-0,356	0,015	0,131	0,094
Se	0,249	0,146	0,388	0,482	-0,290
Sm	0,379	0,202	0,538	-0,029	0,184
Ta	0,460	0,181	0,255	0,479	-0,350
Tb	0,235	0,015	-0,139	0,083	0,780
Th	0,727	0,226	0,447	0,223	-0,102
Ti	-0,423	-0,321	0,012	0,456	0,036
U	0,566	0,435	0,248	0,192	0,263
V	-0,065	-0,039	0,569	0,291	0,155
Yb	0,228	0,860	0,231	0,116	-0,146
Zn	-0,362	0,878	0,055	-0,073	0,099
Zr	0,247	0,898	-0,034	0,064	0,001

Fonte: autor da tese.

Tabela 24 – Porcentagem de contribuição da variância observada nas amostras para cada fator.

Fator	Variância total (%)	Variância acumulada (%)
1	33,11	33,11
2	19,41	52,52
3	10,00	62,52
4	7,94	70,46
5	4,48	74,94

Fonte: autor da tese.

Os resultados analíticos também foram avaliados pela análise de agrupamento hierárquico (AAH). O dendrograma foi aplicado aos valores médios da duplicata de cada elemento de cada amostra. Observando a distância de ligação (Dlig) no dendrograma, foi possível identificar dois grupos de argilas, conforme mostra a Figura 54.

Figura 54 - Dendrograma da classificação das amostras de argilas antes e depois da maturação e dos peloides naturais.

Fonte: autor da tese.

O grupo 1 é formado pela argila verde, seus respectivos peloides e os peloides naturais de ASP e Paraty, enquanto o grupo 2 é formado pela argila cinza, seus peloides e o peloide de Araxá.

Com base nos resultados nota-se que mais à direita do grupo 2 estão a argila cinza não maturada e os peloides de desta argila produzidos com água de Águas de Lindóia, ou seja, com pouca influência da concentração dos elementos que esta água possui, visto que a fonte Filomena apresenta baixa concentração de todos os elementos medidos.

Sabendo que ambas as fontes de Poços de Caldas, principalmente a Mariquinha, possuem concentrações mais elevada para todos os elementos quando comparada com a fonte Filomena, notou-se, pelo dendrograma, que os peloides de argila cinza tratados em Poços de Caldas tendem a ficar mais próximos do grupo dos peloides dessa argila maturada em Peruíbe conforme o tempo de maturação aumenta, o que é muito claro na amostra CPC9M, que fica isolada no grupo 2, já próximo ao grupo 1. O peloide de Araxá pertencer ao grupo da argila cinza também é justificável, já que a maioria dos elementos aparece com concentração semelhante à argila cinza nesse peloide.

O mesmo comportamento é notado no grupo 1, ou seja, peloides obtidos pela maturação em Águas de Lindóia aparecem separados dos peloides obtidos em Poços de Caldas (com exceção da amostra VPC3M), Peruíbe e dos naturais de ASP e Paraty. Portanto, fica claro que a salinidade da água de Poços de Caldas tem muita influência no processo de maturação, principalmente a fonte Mariquinha, na qual a argila cinza foi maturada.

4.8 Extração com suor artificial

Os resultados da extração com suor artificial são apresentados na Tabela 25. Algumas amostras não puderam ser analisadas devido a massa insuficiente. Os elementos Cl, Co, Cs, Eu, Lu, Rb, Ti e V foram medidos, porém em todas as amostras os valores ficaram abaixo do LD.

De acordo com CARRETERO et al., (2010) a concentração extraída de um determinado elemento está relacionada tanto com a composição da água de maturação como da mineralogia do peloide e, neste estudo, os autores concluíram que os elementos Na, K e Mg são os que mais dependem dessas variáveis para extração.

Neste trabalho, o elemento Na apresentou maior teor de extração nos peloides de argila cinza obtidos pela maturação em Peruíbe, porém o mesmo não

foi notado no peloide de argila verde obtido pela mesma água. Já os elementos K e Mg apresentaram valores maiores do que o LD em poucas amostras.

Os elementos Cu, Fe, La, U, Yb e Zr foram extraídos no maior número de amostras, sendo que o Zr foi o que apresentou maior porcentagem de extração (em torno de 50%), principalmente nas amostras do peloide de argila cinza.

Apesar da extração desses elementos, pouco se sabe sobre o efeito deles em relação a absorção pela pele. Por exemplo, a absorção dérmica de U não foi quantificada em humanos, mas experimentos de toxicidade em animais (camundongos, ratos, coelhos e porquinhos-da-índia) indicam que os compostos de urânio solúveis em água são os mais facilmente absorvidos através da pele e dos olhos (NORDBERG et al., 2007), portanto, é necessário saber a forma com que o elemento está disponível para tal absorção, o que não foi estudado neste trabalho.

Dos elementos tóxicos As, Cd, Cr, Pb, a concentração extraída de As variou de 0,9 a 2,9 mg kg⁻¹, valor consideravelmente mais alto do que o extraído por CARRETERO et al., (2010) em peloides da Espanha (0,01-0,05 mg kg⁻¹), no entanto, não foram localizados estudos quantitativos sobre a absorção deste elemento em humanos após exposição cutânea.

As concentrações de Cd e Pb ficaram abaixo do LD em aproximadamente metade das amostras e nas que foram extraídas, pode não ser um problema, já que a absorção destes elementos pela pele é praticamente nula, segundo NORDBERG et al., (2007).

A concentração de Cr extraída variou de 1,2 a 2,7 mg kg⁻¹ nos peloides e não há estudos sobre a absorção de Cr pela pele, porém sabe-se que a ingestão máxima deste elemento é de 0,025 a 0,035 mg por dia, segundo *Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients* (2001).

A partir dos resultados obtidos e da quantidade de elementos que ficaram abaixo do LD na maioria das amostras pode-se concluir que a absorção desses elementos pela pele além de ser baixa, pode não acarretar em problemas de saúde para o paciente durante a aplicação tópica, visto que os elementos que estão com concentrações acima dos índices quase não foram extraídos.

Tabela 25 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg^{-1} ou %) dos elementos extraídos com suor artificial determinadas por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg^{-1}) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(continua)

Amostra	As	Ba	Br	Ca	Cd*	Ce	Cr	Cu*	Fe (%)	Hf
ARGILA CINZA	2,9 $\pm$ 0,3	<LD	<LD	<LD	0,0014 $\pm$ 0,0004	<LD	3,2 $\pm$ 0,9	0,03 $\pm$ 0,01	0,016 $\pm$ 0,01	<LD
CAL3M	1,3 $\pm$ 0,5	<LD	<LD	<LD	0,0035 $\pm$ 0,0004	0,49 $\pm$ 0,03	<LD	0,044 $\pm$ 0,003	0,4 $\pm$ 0,1	<LD
CAL6M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,02	<LD
CAL9M	0,9 $\pm$ 0,2	<LD	<LD	<LD	<LD	3,1 $\pm$ 0,9	<LD	<LD	0,04 $\pm$ 0,02	0,9 $\pm$ 0,22
CAL3MP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAL6MP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02 $\pm$ 0,01	<LD
CAL9MP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12,5 $\pm$ 0,6	1,4 $\pm$ 1	0,062 $\pm$ 0,001	0,39 $\pm$ 0,01	1,9 $\pm$ 0,1
CPC3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2 $\pm$ 1	0,024 $\pm$ 0,006	<LD	<LD
CPC6M	1,8 $\pm$ 0,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,022 $\pm$ 0,002	0,5 $\pm$ 0,2	<LD
CPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPE3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CPE6M	2,7 $\pm$ 0,5	178 $\pm$ 123	<LD	<LD	0,0064 $\pm$ 0,0002	1,5 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 1	<LD	0,035 $\pm$ 0,008	<LD
CPE9M	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0043 $\pm$ 0,0005	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ARGILA VERDE	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,2 $\pm$ 0,6	0,021 $\pm$ 0,005	<LD	<LD
VAL3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,023 $\pm$ 0,008	0,007 $\pm$ 0,004	<LD
VAL6M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15 $\pm$ 0,02	0,012 $\pm$ 0,005	<LD
VAL9M	<LD	<LD	<LD	1,4 $\pm$ 1,1	0,0013 $\pm$ 0,0002	<LD	<LD	0,066 $\pm$ 0,002	<LD	<LD
VPC3M	2,3 $\pm$ 0,6	<LD	<LD	<LD	<LD	1,2 $\pm$ 0,8	<LD	0,03 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	<LD
VPC6M	0,9 $\pm$ 0,2	<LD	<LD	<LD	0,0018 $\pm$ 0,0004	<LD	<LD	0,026 $\pm$ 0,001	0,05 $\pm$ 0,03	<LD
VPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
VPE3M	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0027 $\pm$ 0,0002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
VPE6M	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0090 $\pm$ 0,0004	1,9 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,7	0,0196 $\pm$ 0,004	0,011 $\pm$ 0,009	<LD
VPE9M	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0071 $\pm$ 0,0004	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ASP	<LD	29 $\pm$ 14	<LD	<LD	0,0032 $\pm$ 0,0008	<LD	<LD	0,2446 $\pm$ 0,003	<LD	<LD
PARATY	<LD	<LD	226 $\pm$ 4	<LD	0,0036 $\pm$ 0,0005	0,5 $\pm$ 0,2	<LD	0,04 $\pm$ 0,01	<LD	<LD
ARAXÁ	<LD	<LD	<LD	<LD	0,011 $\pm$ 0,004	4,3 $\pm$ 0,8	4 $\pm$ 1	<LD	0,019 $\pm$ 0,008	<LD

Tabela 25 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg⁻¹ ou %) dos elementos extraídos com suor artificial determinadas por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg⁻¹) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(continuação)

Amostra	K (%)	La	Mg	Mn	Na	Nd	Ni*	Pb*	Sb
ARGILA CINZA	<LD	0,5 $\pm$ 0,2	<LD	3 $\pm$ 1	<LD	<LD	0,03 $\pm$ 0,01	0,018 $\pm$ 0,005	<LD
CAL3M	<LD	<LD	ND	ND	0,49 $\pm$ 0,05	<LD	0,011 $\pm$ 0,004	0,016 $\pm$ 0,009	0,25 $\pm$ 0,06
CAL6M	<LD	<LD	ND	ND	<LD	<LD	0,047 $\pm$ 0,001	0,130 $\pm$ 0,006	<LD
CAL9M	<LD	2,1 $\pm$ 0,4	<LD	4 $\pm$ 2	<LD	<LD	0,008 $\pm$ 0,006	0,027 $\pm$ 0,002	0,26 $\pm$ 0,05
CAL3MP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAL6MP	<LD	0,6 $\pm$ 0,4	ND	ND	0,87 $\pm$ 0,07	<LD	0,012 $\pm$ 0,004	<LD	0,2 $\pm$ 0,1
CAL9MP	<LD	8,5 $\pm$ 0,4	<LD	4 $\pm$ 1	0,33 $\pm$ 0,05	7 $\pm$ 3	0,019 $\pm$ 0,003	<LD	0,45 $\pm$ 0,1
CPC3M	1,1 $\pm$ 0,5	<LD	ND	ND	<LD	<LD	0,022 $\pm$ 0,003	<LD	0,14 $\pm$ 0,08
CPC6M	<LD	0,5 $\pm$ 0,1	<LD	7 $\pm$ 2	0,4 $\pm$ 0,05	<LD	0,020 $\pm$ 0,006	0,010 $\pm$ 0,002	<LD
CPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPE3M	<LD	0,22 $\pm$ 0,1	<LD	<LD	5,41 $\pm$ 0,05	<LD	<LD	0,074 $\pm$ 0,003	0,4 $\pm$ 0,1
CPE6M	<LD	0,3 $\pm$ 0,1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008 $\pm$ 0,004	0,059 $\pm$ 0,001	0,43 $\pm$ 0,05
CPE9M	<LD	<LD	<LD	3 $\pm$ 1	3,3 $\pm$ 0,08	<LD	0,02 $\pm$ 0,01	0,024 $\pm$ 0,005	<LD
ARGILA VERDE	<LD	<LD	<LD	1,8 $\pm$ 0,5	<LD	<LD	0,011 $\pm$ 0,005	0,0087 $\pm$ 0,0006	<LD
VAL3M	1,03 $\pm$ 0,57	1,1 $\pm$ 0,4	ND	ND	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
VAL6M	<LD	1 $\pm$ 0,3	ND	ND	<LD	<LD	0,010 $\pm$ 0,002	<LD	<LD
VAL9M	<LD	<LD	<LD	5 $\pm$ 1	<LD	<LD	0,019 $\pm$ 0,001	<LD	<LD
VPC3M	<LD	0,6 $\pm$ 0,1	ND	ND	<LD	<LD	<LD	0,011 $\pm$ 0,001	<LD
VPC6M	1,2 $\pm$ 0,5	0,09 $\pm$ 0,04	<LD	8 $\pm$ 1	0,19 $\pm$ 0,04	<LD	0,016 $\pm$ 0,002	0,018 $\pm$ 0,004	<LD
VPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
VPE3M	<LD	<LD	ND	ND	<LD	<LD	0,010 $\pm$ 0,001	0,019 $\pm$ 0,003	<LD
VPE6M	<LD	0,697 $\pm$ 0,07	ND	ND	<LD	<LD	<LD	0,044 $\pm$ 0,009	<LD
VPE9M	0,9 $\pm$ 0,1	<LD	<LD	5 $\pm$ 1	<LD	8 $\pm$ 3	<LD	0,0394 $\pm$ 0,0001	<LD
ASP	<LD	0,7 $\pm$ 0,5	<LD	7 $\pm$ 2	<LD	<LD	0,05 $\pm$ 0,003	<LD	<LD
PARATY	<LD	<LD	1,02 $\pm$ 0,62	10 $\pm$ 1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ARAXÁ	<LD	1,5 $\pm$ 0,2	<LD	5 $\pm$ 2	0,65 $\pm$ 0,06	<LD	0,322 $\pm$ 0,007	0,024 $\pm$ 0,006	<LD

Tabela 25 - Concentração (conc. $\pm$ incerteza em mg kg^{-1} ou %) dos elementos extraídos com suor artificial determinadas por análise por ativação neutrônica instrumental e absorção atômica por forno de grafite (Cd, Cu, Ni, e Pb – conc. $\pm$ desvio padrão em mg kg^{-1}) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais (n=2).

(conclusão)										
Amostra	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
ARGILA CINZA	<LD	<LD	$0,07 \pm 0,003$	<LD	<LD	<LD	$1,2 \pm 0,5$	$0,09 \pm 0,07$	<LD	189 ± 41
CAL3M	<LD	<LD	<LD	$0,09 \pm 0,04$	<LD	<LD	$1,2 \pm 0,8$	$0,22 \pm 0,07$	22 ± 5	191 ± 87
CAL6M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	33 ± 5	200 ± 31
CAL9M	<LD	<LD	$0,19 \pm 0,007$	<LD	<LD	$0,7 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	7 ± 5	<LD
CAL3MP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CAL6MP	<LD	<LD	$0,06 \pm 0,02$	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	219 ± 40
CAL9MP	$0,82 \pm 0,02$	<LD	$1,93 \pm 0,02$	<LD	$0,29 \pm 0,08$	$7,6 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,6$	$0,42 \pm 0,06$	16 ± 5	129 ± 25
CPC3M	$0,2 \pm 0,09$	$0,6 \pm 0,3$	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	$0,27 \pm 0,09$	20 ± 5	46 ± 19
CPC6M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	$0,14 \pm 0,08$	38 ± 7	283 ± 43
CPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CPE3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	$1,1 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	<LD	200 ± 53
CPE6M	<LD	<LD	$0,107 \pm 0,007$	<LD	<LD	<LD	$1,8 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,04$	<LD	155 ± 100
CPE9M	$0,26 \pm 0,09$	<LD	<LD	$1 \pm 0,3$	<LD	<LD	5 ± 1	$0,15 \pm 0,07$	<LD	127 ± 44
ARGILA VERDE	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	218 ± 40
VAL3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5 ± 3	<LD	<LD	<LD
VAL6M	$0,81 \pm 0,09$	$2 \pm 0,3$	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
VAL9M	<LD	<LD	<LD	<LD	$0,13 \pm 0,05$	<LD	<LD	$0,14 \pm 0,05$	<LD	<LD
VPC3M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
VPC6M	<LD	<LD	<LD	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	<LD	$1,6 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,1$	<LD	<LD
VPC9M	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
VPE3M	<LD	<LD	<LD	<LD	$0,13 \pm 0,05$	<LD	<LD	$0,3 \pm 0,2$	<LD	153 ± 59
VPE6M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	34 ± 10	<LD
VPE9M	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	$0,9 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,04$	<LD	<LD
ASP	<LD	<LD	$0,09 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,09$	<LD	<LD	<LD	$0,22 \pm 0,04$	<LD	112 ± 17
PARATY	<LD	<LD	$0,04 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,04$	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	142 ± 38
ARAXÁ	$0,24 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,8$	$0,167 \pm 0,008$	$0,4 \pm 0,2$	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	285 ± 45

* valor determinado por GF AAS.

ND = não determinado.

<LD = abaixo do limite de detecção.

Fonte: autor da tese.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho caracterizou a argila cinza e argila verde, os peloides obtidos artificialmente pelo processo de maturação da mistura com água mineromedicinal de Águas de Lindóia (SP), Poços de Caldas (MG) e água do mar de Peruíbe (SP) e os peloides naturais brasileiros de Águas de São Pedro (SP), Paraty (RJ) e Araxá (MG).

A argila cinza é composta majoritariamente por quartzo e beidelita sódica, também contendo outros minerais como haloisita, feldspato e sanidina, já a argila verde é composta majoritariamente por quartzo e muscovita, seguido por caulinita, flogopita e espinela. A maturação da argila cinza com água de Poços de Caldas fez com que aparecesse, em baixa intensidade, o mineral cristobalita em sua composição, enquanto esta mesma argila maturada em Peruíbe, provavelmente devido sua alta salinidade, adquiriu o mineral halita, sendo que o mesmo foi notado na argila verde maturada nesta água.

O estudo do pH mostrou que há uma tendência de aumento conforme o tempo de maturação das argilas, principalmente quando maturado com água de Poços de Caldas e, apesar dessa alteração, tanto os peloides produzidos artificialmente como os naturais apresentaram-se apropriados para usos tópicos.

Após a maturação houve aumento do potencial redox nos peloides em relação às argilas não maturadas, mas, é possível notar, que seu valor tende a diminuir conforme o tempo, principalmente o de argila verde maturado em Poços de Caldas.

A argila cinza sem maturação apresenta alto grau de inchamento antes da agitação e comportamento contrário foi verificado para a argila verde na mesma condição, porém, a maturação com água de Águas de Lindóia e Poços de Caldas eleva esse parâmetro em ambas as argilas. Após a agitação, a argila cinza elevou seu grau de inchamento quando maturada em todas as águas, entretanto, menor grau de inchamento foi notado quando maturada em Peruíbe e o mesmo aconteceu com a argila verde. O peloide de Paraty não apresentou inchamento em nenhum momento do teste, portanto, pode-se inferir que a força iônica da água do mar resulta em diminuição do poder de inchamento das argilas.

O teor de umidade na argila cinza tende a diminuir durante a maturação com água de Águas de Lindóia e Poços de Caldas, já na argila verde a diminuição é notada apenas com água de Poços de Caldas e aumento com água de Peruíbe.

O processo de maturação favoreceu ao aumento da matéria orgânica nos peloides produzidos artificialmente e esses valores aumentam de acordo com o tempo, principalmente em água parada, já que foi notado um menor aumento deste parâmetro quando as argilas foram maturadas em água corrente. Os teores determinados nesse trabalho estão dentro dos valores reportados na literatura de peloides de spas espalhados pelo mundo.

O teor de perda ao fogo diminuiu na argila cinza maturada com água de Poços de Caldas e oscilou quando maturada com água de Peruíbe. A argila verde também apresentou oscilação desses valores quando maturados com água de Peruíbe, sendo que em nenhum outro caso esse parâmetro apresentou mudança.

A argila verde apresenta área superficial específica superior a argila cinza. Foi notado que o processo de maturação da argila cinza com água corrente de Águas de Lindóia acarretou aumento deste parâmetro, o que não foi notado em água parada e nem na maturação com as outras águas. A argila verde, por sua vez, apresentou aumento da área superficial específica não só com água de Águas de Lindóia, mas também com a água de Peruíbe e maior com a de Poços de Caldas. A área superficial específica na argila cinza e seus peloides permaneceram inferiores quando comparado aos peloides naturais, já os de argila verde são superiores ao de Paraty e ficaram semelhantes aos de Águas de São Pedro e Araxá após a maturação nas três águas. Os resultados indicam que é um bom parâmetro para eficácia do tratamento terapêutico e pode contribuir para o aumento da matéria orgânica no peloide.

Com as medidas de cinética de resfriamento foi possível concluir que a água do mar faz com que o peloide produzido perca parte da sua capacidade de reter calor, porém, todos os peloides aqui produzidos e os peloides naturais apresentam tempo de resfriamento satisfatório para aplicação tópica.

A concentração de atividade do ^{210}Pb , ^{228}Ra e ^{228}Th é maior do que a média global para todas as argilas e peloides estudados nesse trabalho, porém,

calculando a taxa de dose absorvida no pior cenário, o valor foi de 0,018 mSv mSv por ano, o que indica como positivo para uso tópico.

Quanto a caracterização elementar, a argila cinza apresenta concentração de Br, Cd, Na, Sc, Ti e U cerca de duas a onze vezes mais elevadas que a argila verde e, por outro lado, apresenta concentrações de Co, Cr, Cs, Cu, K, Mn, Ni, Rb e V cerca de cinco a quinze vezes menores, porém, se comparado com os índices de segurança, poucos elementos aparecem com concentração mais elevada nas amostras, e mesmo assim, é necessário avaliar se o elemento em questão pode ou não ser absorvido pela pele durante o tratamento terapêutico.

A quantidade e o tipo de elemento que apresenta mudança de concentração após a maturação dependem do tipo de água, do tempo e das propriedades específicas que cada argila possui, sendo que a argila cinza maturada com água mais salina tem sua concentração alterada para um maior número de elementos.

Na extração com suor artificial foi notado que muitos elementos apareceram abaixo do limite de detecção na maioria das amostras e que apenas alguns são extraídos em maior quantidade. Os elementos considerados tóxicos pouco foram extraídos, o que acena como positivo para uso tópico destes peloides.

A partir deste trabalho é possível sugerir a realização de novas pesquisas, nas quais poderão ser desenvolvidos estudos microbiológicos e testes clínicos para avaliar ainda mais o processo de maturação de argilas, visto que este estudo conclui que os resultados estão dentro dos valores aceitáveis para uso tópico e estão de acordo com os valores encontrados em literatura de peloides estudados em muitos países.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-MOTELIB, A.; KADER, Z. A.; RAGAB, Y. A.; MOSALAMY, M. Suitability of a Miocene bentonite from North Western Desert of Egypt for pharmaceutical use. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 1–2, p. 140–144, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.012>.

ALMEIDA, T. F.; DELATORRE, A. B.; MOTHÉ, G. P. B.; AGUIAR, C. J. Caracterização do resíduo de mármore calcinado para utilização como fonte alternativa de carbonato de cálcio. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE, 2º, 28-30, 2019, Foz do Iguaçu, PR.

AL-ZAHRANI, J. H. Estimation of natural radioactivity in local and imported polished granite used as building materials in Saudi Arabia. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 241–245, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2017.05.001>.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ANTÚNEZ, L. E.; CARDERO DURÁN, M. Á.; CARO PUÉRTOLAS, B.; TÉLLEZ DE PERALTA, G. Efectos del ejercicio físico en la funcionalidad y calidad de vida en mayores institucionalizados diagnosticados de gonartrosis. **Revista Espanola de Geriatria y Gerontologia**, v. 47, n. 6, p. 262–265, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.regg.2011.06.011>

ANTÚNEZ, L. E; CARO PUÉRTOLAS, B.; IBÁÑEZ BURGOS, B.; PORTO PAYÁN, J. M.; TORRES PILES, S. T. Effects of mud therapy on perceived pain and quality of life related to health in patients with knee osteoarthritis. **Reumatología Clínica (English Edition)**, v. 9, n. 3, p. 156–160, 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2173574313000270>.

ARGENZIANO, G.; DELFINO, M.; RUSSO, N. Mud and bath therapy in the acne cure. **La Clinica Terapeutica**, v. 155, n. 4, p. 121–125, 2004.

ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios X. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361-371, 2006.

ARMIJO, F. C. Propiedades Térmicas De Los Peloides. **Sociedad Española de Hidrología Médica**, v. 6, n. 3, p. 151–157, 1991. Disponível em: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/1261/Capitulo4.pdf>.

BALL, D. F. Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. **Journal of Soil Science**, v. 15, n. 1, p. 84–92, 1964.

BASCHINI, M. T.; PETTINARI, G. R.; VALLÉS, J. M.; AGUZZI, C.; CERESO, P.; LÓPEZ-GALINDO, A.; SETTI, M.; VISERAS, C. Suitability of natural sulphur-rich muds from copahue (Argentina) for use as semisolid health care products. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 205–212, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.008>.

BEER, A. M.; GROZEVA, A.; SAGORCHEV, P.; LUKANOV, J. Comparative study of the thermal properties of mud and peat solutions applied in clinical practice. **Biomedizinische Technik**, v. 48, p. 301–305, 2003.

BELLOMETTI, S.; POLETO, M.; GREGOTTI, C.; RICHELMI, P.; BERTÈ, F. Mud bath therapy influences nitric oxide, myeloperoxidase and glutathione peroxidase serum levels in arthritic patients. **International journal of clinical pharmacology research**, v. 20, n. 3–4, p. 69–80, 2000. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11314241>.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. 130 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BRASIL 2006. Ministério da Saúde. Portaria MS nº 971, 3 de maio de 2006. Política Nacional de Práticas Integrativas e Complementares (PNPIC) no Sistema único de Saúde. Disponível em: <<https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/pnpic.pdf>> Acesso em 01 mai. 2020.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 34, n. 43, p. 21–28, 2009.

CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). **Applied Clay Science**, v. 16, n. 1–2, p. 117–124, 2000.

CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). **Applied Clay Science**, v. 16, n. 1–2, p. 125–132, 2000.

CARDOSO, J. J. B. **Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios X**. 2005. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CARIDAD, V.; ZÁRATE, J. M. O.; KHAYET, M.; LEGIDO, J. L. Thermal conductivity and density of clay pastes at various water contents for pelotherapy use. **Applied Clay Science**, v. 93–94, p. 23–27, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.013>.

CARRETERO, M.; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 1, p. 73–80, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.017>.

CARRETERO, M I; POZO, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries part II. Active ingredients. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 171–181, 2010.

CARRETERO, M I; POZO, M.; MARTÍN-RUBÍ, J. A.; POZO, E.; MARAVER, F. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 506–515, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.016>.

CARRETERO, M I; POZO, M.; SÁNCHEZ, C.; GARCÍA, F. J.; MEDINA, J. A.; BERNABÉ, J. M. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. ***Applied Clay Science***, v. 36, n. 1–3, p. 161–173, 2007.

CARRETERO, M I; GOMES, C. S. F.; TATEO, F. Clays and human health. ***Developments in Clay Science***, v. 1, p. 717–741, 2006.

CASÁS, L. M.; LEGIDO, J. L.; POZO, M.; MOURELLE, L.; PLANTIER, F.; BESSIÈRES, D. Specific heat of mixtures of bentonitic clay with sea water or distilled water for their use in thermotherapy. ***Thermochimica Acta***, v. 524, n. 1–2, p. 68–73, 2011.

CASÁS, L. M.; POZO, M.; GÓMEZ, C. P.; POZO, E.; BESSIÈRES, L. D.; PLANTIER, F.; LEGIDO, J. L. Thermal behavior of mixtures of bentonitic clay and saline solutions. ***Applied Clay Science***, v. 72, p. 18–25, 2013.

CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic. ***Environmental Conservation***, 2002.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. ***Revista Brasileira de Ciencia do Solo***, v. 33, n. 5, p. 1153–1162, 2009.

CODISH, S.; ABU-SHAKRA, M.; FLUSSER, D.; FRIGER, M.; SUKENIK, S. Mud compress therapy for the hands of patients with rheumatoid arthritis. ***Rheumatology International***, v. 25, n. 1, p. 49–54, 2005.

COZZI, F.; PODESWIADEK, M.; CARDINALE, G.; OLIVIERO, F.; DANI, L.; SFRISO, P.; PUNZI, L. Mud-bath treatment in spondylitis association with inflammatory bowel disease - A pilot randomized clinical trial. ***Join Bone Spine***, v. 74, p. 436–439, 2007.

COZZI, F.; RAFFEINER, B.; BELTRAME, V.; CIPRIAN, L.; CORAN, A.; BOTSIOS, C.; PERISSINOTTO, E.; GRISAN, E.; RAMONDA, R.; OLIVIERO, F.; STRAMARE, R.; PUNZI, L. Effects of mud-bath therapy in psoriatic arthritis patients treated with TNF inhibitors. Clinical evaluation and assessment of synovial inflammation by contrast-enhanced ultrasound (CEUS). **Joint Bone Spine**, v. 82, n. 2, p. 104–108, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbspin.2014.11.002>.

CUBA, MINSAP (Ministério de Saúde Pública de Cuba) - Norma Cubana de Especificações de Pelóides. 1998. Disponível em: < www.sld.cu/galerias/doc/sitios/mednat/norma_cubana_peloides.doc > Acesso em: 27 set. 2017.

CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; FRAIOLI, A.; LAGANA, A.; MARINO, A.; MESSINA, B. Instrumental multiparametric study of the maturing of therapeutic muds of some Italian spas. **Thermochimica Acta**, v. 157, p. 377–393, 1990.

CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 127-134, 1999.

CUTSHALL, N. H.; LARSEN, L. H.; OLSEN, C. R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 206, n. 1–2, p. 309-312, 1983.

DÁRIO, G. M. **Avaliação da atividade cicatrizante de formulação contendo argila medicinal sobre feridas cutâneas em ratos**. 2008. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) Universidade Do Extremo Sul Catarinense, Santa Catarina.

EM. Bloco da Lama faz todo mundo se lambuzar em Paraty. **Estado de Minas, Minas Gerais**, 23 fev. 2020. Disponível em: <https://www.em.com.br/app/noticia/nacional/2020/02/23/interna_nacional,1123929/bloco-da-lama-faz-todo-mundo-se-lambuzar-em-paraty.shtml>. Acesso em: 23 fev. 2020.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Revista Atual, Rio de Janeiro, 1997.

EP 7.0. **European Pharmacopoeia**. Directorate for the Quality of Medicines of the Council of Europe. 7. ed. Strasbourg, France, 2011.

Equipe Estatcamp. **Anova um fator**. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/anova/anova-um-fator>> Acesso em: 05 abr de 2020.

ESPA, Medical SPAs in Europe. Disponível em: <<https://www.europeanspas.eu/en/medicine>> Acesso em: 01 mai. 2020.

EURACHEM. **Selection, Use and Interpretation of Proficiency testing (PT) Schemes**. MANN, I.; BROOKMAN, B. (Eds). 2011, 2ª Edição, 52p.

FAZAA, A.; SOUABNI, L.; ABDELGHANI, K. Ben; KASSAB, S.; CHEKILI, S.; ZOUARI, B. Comparison of the clinical effectiveness of thermal cure and rehabilitation in knee osteoarthritis . A randomized therapeutic trial. **Annals of Physical and Rehabilitation Medicine**, v. 57, n. 9–10, p. 561–569, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rehab.2014.09.007>.

FEI, T.; DEHONG, L.; FENGQUN, Z.; JUNHUA, L.; HUA, T.; XIANGZHONG, K. Determination of trace elements in chinese medicinal plants by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, n. 3, p. 507–511, 2010.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; CARRETERO, M. I.; DELGADO, R. Physical properties of peloids prepared with medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). **Applied Clay Science**, v. 135, p. 465–474, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.011>.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; DELGADO, R. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 107–116, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.011>.

FERRAND, T.; YVON, J. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. **Applied Clay Science**, v. 6, n. 1, p. 21–38, 1991.

FIORAVANTI, A.; CANTARINI, L.; BACARELLI, M. R.; LALLA, A. De; CECCATELLI, L.; BLARDI, P. Effects of spa therapy on serum leptin and adiponectin levels in patients with knee osteoarthritis. **Rheumatology International**, v. 31, p. 879–882, 2011.

FORESTIER, R.; GENTY, C.; WALLER, B.; FRANÇON, A.; DESFOUR, H.; ROLLAND, C.; ROQUES, C. F.; BOSSON, J. L. Crenobalneotherapy (spa therapy) in patients with knee and generalized osteoarthritis: a post-hoc subgroup analysis of a large multicentre randomized trial. *Physical and Rehabilitation Medicine*, v. 57, p. 213–227, 2014.

FOSTER, M. Geochemical studies of clay minerals: II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *American Mineralogist*, v. 38, n. 11–12, p. 994–1006, 1953.

FRAIOLI, A.; SERIO, A.; MENNUNI, G.; CECCARELLI, F.; PETRACCIA, L.; FONTANA, M.; GRASSI, M.; VALESINI, G. A study on the efficacy of treatment with mud packs and baths with sillene mineral water (chianciano spa italy) in patients suffering from knee osteoarthritis. *Rheumatology International*, v. 31, n. 10, p. 1333–1340, 2011.

FREITAS, G. A.; RODRIGUES, D. M.; SOUSA, C. R.; CAPONE, A.; AFFÉRI, F. S.; SILVA, R. R. Parâmetros biométricos de sorgo granífero (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) submetido a diferentes doses de adubação orgânica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, 2º, 01-05, 2011, Fortaleza, CE.

G1. Carnaval em Paraty tem Bloco da Lama e folia por toda a cidade durante cinco dias. **G1**, Sul do Rio e Costa Verde, 20 fev. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/rj/sul-do-rio-costa-verde/noticia/2020/02/20/carnaval-em-paraty-tem-bloco-da-lama-e-folia-por-toda-a-cidade-durante-cinco-dias.ghtml>>. Acesso em: 23 fev. 2020.

GÁMIZ, E.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; DELGADO, G.; DELGADO, R. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. *Applied Clay Science*, v. 46, n. 1, p. 117–123, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.016>.

GLAVAŠ, N.; MOURELLE, M. L.; GÓMEZ, C. P.; LEGIDO, J. L.; ŠMUC, N. R.; DOLENEC, M.; KOVAČ, N. The mineralogical, geochemical, and thermophysical characterization of healing saline mud for use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, v. 135, p. 119–128, 2017.

GIACOMINO, M. I.; MICHELE, D. F. ¿Es el fango un antiinflamatorio? *An. Med. Interna (Madrid)*, v. 24, p. 352–353, 2007.

GILMORE, G.; HEMINGWAY, J. D. **Practical Gamma Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

GOMES, C.; CARRETERO, M. I.; POZO, M.; MARAVER, F.; CANTISTA, P.; ARMIJO, F.; LUIS, J. L.; TEIXEIRA, F.; RAUTUREAU, M.; DELGADO, R. Peloids and pelotherapy: historical evolution, classification and glossary. **Applied Clay Science**, v. 75–76, p. 28–38, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.008>.

GOMES, C.; SILVA, J. **Beach sand and bentonite of porto santo island: potentialities for applications in geomedicine**. Camara de Lobos-Madeira: 2001. 60 p.

GOMES, C. S. F.; HERNANDEZ, R.; SEQUEIRA, M. C.; SILVA, J. B. P. Characterization of clays used for medicinal purposes in the archipelago of Cape Verde. **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, n. 3, p. 315–331, 2009.

GOUVÊA, P. F. M. **Avaliação clínica em pacientes portadores de osteoartrite, tratados com a lama negra de Peruíbe, caracterização química, radiológica e estabelecimento de protocolos de boas práticas para a obtenção e uso deste pelóide**. 2018. 118 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, n. 3–4, p. 193–241, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>.

GUENDLING, P. W.; SCHAEDELE, S.; JORK, K. Therapeutic effects of mud packs on joint ailment and quality of life from patients with gonarthrosis - A controlled clinical study. **European Journal of Integrative Medicine**, v. 1, p. 223–260, 2009.

HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. **Journal of Paleolimnology**, v. 25, p. 101–110, 2001.

HOWARD, C. S. Determination of total dissolved solids in water analysis. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, v. 5, n. 1, p. 4–6, 1933.

IBORRA, C. V.; CULTRONE, G.; CERESO, P.; AGUZZI, C.; BASCHINI, M. T.; VALLÉS, J.; LÓPEZ-GALINDO, A. Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3–4, p. 272–281, 2006.

INMETRO. **Orientações Sobre Validação de Métodos Analíticos**. Rio de Janeiro, 2010.

IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Foto do espectrômetro por dispersão de comprimento de onda da marca Rigaku Co., modelo RIX 3000. Disponível em: <https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=611&campo=4180>. Acesso em: 23 jan. 2020.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233–1235, 2014.

KARAKAYA, M. Ç.; KARAKAYA, N.; SARGOĞLAN, Ş.; KORAL, M. Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 531–537, 2010.

KARAKAYA, M. Ç.; DOĞRU, M.; KARAKAYA, N.; VURAL, H. C.; KULUÖZTÜRK, F.; BAL, S. Ş. Radioactivity concentrations and dose assessments of therapeutic peloids from some Turkish Spas. **Clay Minerals**, v. 50, n. 2, p. 221–232, 2015.

KHALIL, N.; CHAREF, A.; KHIARI, N.; PÉREZ, C. P. G.; ANDOLSI, M. Influence of thermal and marine water and time of interaction processes on the Cu, Zn, Mn, Pb, Cd and Ni adsorption and mobility of silty-clay peloid. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 403–408, 2018.

KHIARI, I.; MEFTEH, S.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; CERESO, P.; AGUZZI, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; JAMOSSI, F.; VISERAS, C. Study of Traditional Tunisian Medina Clays Used in Therapeutic and Cosmetic Mud-Packs. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 141–148, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.029>.

KHIARI, I.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; GARCÍA-VILLÉN, F.; CERESO, P.; AGUZZI, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; JAMOSSI, F.; VISERAS, C. Rheology and cation release of tunisian medina mud-packs intended for topical applications. **Applied Clay Science**, v. 171, p. 110–117, 2019.

KNORST-FOURAN, A.; CASÁS, L. M.; LEGIDO, J. L.; COUSSINE, C.; BESSIÈRES, D.; PLANTIER, F.; LAGIÈRE, J.; DUBOURG, K. Thermochimica Acta Influence of dilution on the thermophysical properties of Dax peloid (TERDAX®). *Thermochimica Acta*, v. 539, p. 34–38, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.024>.

KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. *Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach, Second Edition (Analytical Chemistry) (English Edition)*. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.

LABSTUFF. Foto do medidor de pH/mV da marca WTW, modelo 197i, com eletrodo combinado da marca Mettler Toledo, modelo Pt4805 DXK S8/120. Disponível em: <<https://labstuff.eu/en/wtw-oxi-197i-dissolved-oxygen-meter-with-cellox-probe-683.html>>. Acesso em: 23 jan. 2020.

LEGIDO, J. L.; MEDINA, C.; LOURDES MOURELLE, M.; CARRETERO, M. I.; POZO, M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, v. 36, n. 1–3, p. 148–160, 2007.

LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CEREZO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, v. 36, n. 1–3, p. 51–63, 2007.

LOPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C. *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, 2004. p. 268–289.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.

MANIC, G.; PETROVIC, S.; VESNA, M.; POPOVIC, D.; TODOROVIC, D. Radon concentrations in a spa in serbia. *Environment International*, v. 32, n. 4, p. 533–537, 2006.

MASCOLO, N.; SUMMA, V.; TATEO, F. Characterization of toxic elements in clays for human healing use. *Applied Clay Science*, v. 15, n. 5–6, p. 491–500, 1999.

MENDES, S. M. S. **Preparação de argilas para nanocompósitos de polímero/silicatos em camadas**. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro, Aveiro.

MINGUZZI, V., MORANDI, N., TAGNIN, S., TATEO, F. Le argille curative in uso negli stabilimenti termali emiliano-romagnoli: verifica della composizione e delle proprietà. In: "ARGILLE PER FANGHI PELOIDI TERMALI E PER TRATTAMENTI DERMATOLOGICI E COSMETICI", MONTECATINI TERME. MINERALOGICA ET PETROGRAPHICA ACTA XLII, 287–298, 1999.

MODABBERI, S.; NAMAYANDEH, A.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; SETTI, M.; RANJBARAN, M. Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. **Applied Clay Science**, v. 116–117, p. 193–201, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.013>.

MOREIRA E. G. **Preparo E Caracterização De Um Material De Referência De Mexilhão Perna Perna** (Linnaeus, 1758). 2010. 240 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MOREIRA, M. A. A.; LORANDI, R.; DE MORAES, M. E. B. Caracterização De Áreas Preferenciais Para A Instalação De Aterros Sanitários No Município De Descalvado (Sp), Na Escala 1:50.000. **Revista Brasileira de Cartografia**, v. 60/02, p. 177–194, 2008.

MUÑOZ, M. S.; RODRÍGUEZ, C. M.; RUDNIKAS, A. G.; RIZO, O. D.; MARTÍNES-SANTOS, M.; RUIZ-ROMERA, E.; CASTILLO, JUAN, R. F.; PÉREZ-GRAMATGES, A.; MARTÍNEZ-VILLEGAS, N. V.; PADILLA, D. B.; DÍAZ, R. H.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, P. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 36–47, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.029>.

NAPPI, G.; MASCIOCCHI, M. M.; DE LUCA, S.; CALCATERRA, P.; CARRUBBA, I. G. Le mufte termali solfuree nel trattamento de la psoriasi cutanea. **Medicina e Clinica Termale** 34, v. 34, p. 7–18, 1996.

NETO, M. L.; NASCIMENTO, E. S.; MAIHARA, V. A.; SILVA, P. S. C.; LANDGRAF, M. Evaluation of As, Se and Zn in Octopus Samples in Different Points of Sales of the Distribution Chain in Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 301, n. 2, p. 573–579, 2014.

NHPD, 2018. Natural and Non-prescription Health Products. Disponível em: <www.healthcanada.gc.ca/nhp> Acesso em: 14 mar de 2020.

NMI, Neutron Scattering and Muon Spectroscopy (NMI3). Disponível em:<<http://nmi3.eu/neutron-research/techniques-for-/chemical-analysis.html>>Acesso em: 30 de abril de 2020.

ORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIDBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. Amsterdã: Elsevier, 2007. 1024 p.

ODABASI, E.; TURAN, M.; ERDEM, H. Does mud pack treatment have any chemical effect? A randomized controlled clinical study. **The Journal Of Alternative And Complementary Medicine**, v. 14, n. 5, p. 559–565, 2008.

OLÁH, M.; KONCZ, Á.; FEHÉR, J.; KÁLMÁNCZHEY, J.; OLÁH, C.; NAGY, G.; BENDER, T. the effect of balneotherapy on antioxidant, inflammatory, and metabolic indices in patients with cardiovascular risk factors (hypertension and obesity) - a randomised, controlled, follow-up study. **Contemporary Clinical Trials**, v. 32, n. 6, p. 793–801, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cct.2011.06.003>.

PARARY. Bloco da Lama. **paraty.com.br**. Disponível em: <<http://www.paraty.com.br/blocodalama/>>. Acesso em: 05 mar. 2020.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V; MELO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 36, n. 3, p. 1031–1041, 2012.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PESCIAROLI, C.; VISERAS, C.; AGUZZI, C.; RODELAS, B.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Study of bacterial community structure and diversity during the maturation process of a therapeutic peloid. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 59–67, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.015>.

POZO, M.; CARRETERO, M. I.; MARAVER, F.; POZO, E.; GÓMEZ, I.; ARMIJO, F.; RUBÍ, J. A. M. Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. ***Applied Clay Science***, v. 83–84, p. 270–279, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.034>.

PRANDEL, L. V.; SAAB, S. C.; BRINATTI, A. M.; GIAROLA, N. F. B.; LEITE, W. C.; CASSARO, F. A. M. Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 95, p. 65–68, 2014.

QUINTELA, A.; TERROSO, D.; DA SILVA, E. F.; ROCHA, F. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. ***Clay Minerals***, v. 47, n. 4, p. 441–451, 2012.

QUINTELA, A.; TERROSO, D.; SALOME, A. F. P.; REIS, P.; MOURA, A.; CORREIRA, A.; SILVA, F. E.; FORJAZ, V.; ROCHA, F. Geochemical and microbiological characterization of some azorean volcanic muds after maturation. ***Research Journal of Chemistry and Environment***, v. 14, n. 3, p. 66–74, 2010.

RAMBAUD, A.; RAMBAUD, J.; BERGER, G.; PAUVERT, B. Mesure et étude du comportement thermique des boues thermales. ***Journal Français d'Hydrologie***, v. 17, p. 293–302, 1986.

REBELO, M.; ROCHA, F.; FERREIRA, E. S. Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. ***Clay Minerals***, v. 45, n. 02, p. 229–240, 2010.

REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Characterization of portuguese geological materials to be used in medical hydrology. ***Applied Clay Science***, v. 51, p. 258–266, 2011.

REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected portuguese geological materials. ***Applied Clay Science***, v. 52, p. 219–227, 2011.

SÁNCHEZ, C. J.; PARRAS, J.; CARRETERO, M. I. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. ***Clay Minerals***, v. 37, n. 3, p. 457–463, 2002.

SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; AGUZZI, C.; CEREZO, P.; SALCEDO, I.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C. Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. ***Journal of Ethnopharmacology***, v. 155, p. 810-814, 2014.

SARSAN, A.; AKKAYA, N.; OZGEMB, M.; YILDIZA, N.; ATALAYA, N. S.; ARCADIA, F. Comparing the efficacy of mature mud pack and hot pack treatments for knee osteoarthritis. ***Journal of Back and Musculoskeletal Rehabilitation***, v. 25, p. 193–199, 2012.

SAVAZZINI-REIS, A.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Caracterização e propriedades cerâmicas de argilas usadas em cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22º, 822-832, 2016, Natal, RN.

SEARS, G. W. Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide. ***Analytical Chemistry***, v. 28, n. 12, p. 1981–1983, 1956.

SETTI, M.; RANJBARAN, M. Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. ***Applied Clay Science***, v. 116–117, p. 193–201, 2015. a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.013>.

SHOLT, M.; GAVRON, T. Therapeutic qualities of clay-work in art therapy and Psychotherapy : A Review. ***Journal of the American Art Therapy Association***, v. 23, n. 2, p. 66-72, 2006.

SILVA, A. A. ***Aplicação dermocosmética de geoprodutos***. 2011. 47 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Faculdade de Ciências da Saúde, Porto.

SILVA, P. S. C.; MÁDUAR, M. F.; SCAPIN, M. A.; GARCIA, R. H. L.; MARTINS, J. P. M. Radiological assessment of pharmaceutical clays. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 307, n. 3, p. 2035–2046, 2016.

SILVA, P. S. C.; OLIVEIRA, S. M. B.; FARIAS, L.; FÁVARO, D. I. T.; MAZZILLI, B. P. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics. ***Applied Clay Science***, v. 52, n. 1–2, p. 145–149, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.013>

SILVA, P. S. C.; TORRECILHA, J. K.; GOUVEA, P. F. M.; MÁDUAR, M. F.; OLIVEIRA, S. M. B.; SCAPIN, M. A. Chemical and radiological characterization of Peruíbe Black Mud. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 221–230, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.016>.

SOUZA, S. N. P. **Desenvolvimento de método analítico com emprego da espectrometria de absorção atômica para a determinação de Cd, Fe, Pb e Zn em amostras de interesse**. 2014. 118 p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Belo Horizonte.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6. ed. California: Thomson Brooks/Cole, 2007.

STEINNES, E. Soils and geomedicine. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 31, p. 523–535, 2009.

SUMMA, V.; TATEO, F. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Applied Clay Science*, v. 15, n. 5–6, p. 477–489, 1999.

SUSSA, F. V. **Efeito do Manejo Agrícola, da Sazonalidade e dos Elementos Traço na Produção dos Óleos Voláteis de Erva-Cidreira**. 2017. p. 128. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

TATEO, F.; AGNINI, C.; CARRARO, A.; GIANNOSI, M. L.; MARGIOTTA, S.; MEDICI, L.; FINIZIO, F. E.; SUMMA, V. Short-term and long-term maturation of different clays for pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). *Applied Clay Science*, v. 50, n. 4, p. 503–511, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.001>.

TATEO, F.; RAVAGLIOLI, A.; ANDREOLI, C.; BONINA, F.; COIRO, V.; DEGETTO, S.; GIARETTA, A.; MENCONI ORSINI, A.; PUGLIA, C.; SUMMA, V. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 1–2, p. 83–94, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.004>.

TERMAS DE ARAXÁ. Disponível em: <http://termasdearaxa.com.br/terapias-lama/>. Acesso em: 27 set. 2018.

TORRES, M. M.; CHRISTOFOLETTI, S. R.; SARDINHA, D. S.; GODOY, L. H. Análise geoquímica de rochas sedimentares argilosas a partir do conteúdo dos elementos maiores, perda ao fogo e difração de raios X. **Geociências**, v. 37, n. 1, p. 39–53, 2018.

TURISMO ÁGUAS DE SÃO PEDRO. Disponível em: <<http://turismo.aguasdesaopedro.sp.gov.br/spa-thermal>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). **Sources and effects of ionizing radiation**: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes (Annex B). New York, 1993.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). **Sources and effects of ionizing radiation**: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes (Annex B). New York, 2000.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). **Sources and effects of ionizing radiation**: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes (Annex B). New York, 2008.

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). **Sources and effects of ionizing radiation**: Report to the General Assembly, with Scientific Annexes (Annex B). New York, 2010.

USP 36 – NF31, 2013. United States Pharmacopoeia 36 and National Formulary 31. US Pharmacopoeial Convention, Rockville, MD (USA), 2013.

VAHT, M.; BIRKENFELDT, R.; MONIKA, U. An evaluation of the effect of differing lengths of spa therapy upon patients with osteoarthritis (OA). **Complementary Therapies in Clinical Practice**, v. 14, p. 60–64, 2008.

VENIALE, F.; BARBERIS, E.; CARCANGIU, G.; MORANDI, N.; SETTI, M.; TAMANINI, M.; TESSIER, D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters. **Applied Clay Science**, v. 25, p. 135–148, 2004.

VENIALE, F.; BETTERO, A.; GIORGIO, P.; SETTI, M. Thermal muds: Perspectives of innovations. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 141–147, 2007.

WELZ, B.; SPERLING, M. ***Atomic Absorption Spectrometry***. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WHO - World Health Organization. **Preventing Disease Through Healthy Environments**, WHO, 2010 Disponível em: <http://www.who.int/quantifying_ehimpacts/publications/preventingdisease/en/> Acesso em: fev. de 2015.

ZÁRATE, J. M. O.; HITA, J. L.; KHAYET, M.; LEGIDO, J, L. Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot -wire technique. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 423-426, 2010.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados das medidas de pH (média $\pm$ desv. padrão) nas águas utilizadas para maturação das argilas e nos demais pontos de acesso que os locais possuem (n=2).

Local	Fonte	pH
Águas de Lindóia	Filomena	7,7 $\pm$ 0,3
	Beleza*	8,01
	Emanatório*	7,47
	Madame Curie*	6,82
Poços de Caldas	Chiquinha	9,94 $\pm$ 0,06
	Mariquinha	9,98 $\pm$ 0,07
	Pedro Botelho	10,04 $\pm$ 0,06
Peruíbe	-	6,88 $\pm$ 0,01

*amostra coletada apenas uma vez.

APÊNDICE B - Teor de ST (média $\pm$ desv. padrão) nas águas utilizadas para maturação das argilas e nos demais pontos de acesso que os locais possuem (n=2).

Local	Fonte	Sólidos totais (%)
Águas de Lindóia	Filomena	0,0079 $\pm$ 0,0007
	Beleza	0,0078 $\pm$ 0,0007
	Madame Curie	0,0071 $\pm$ 0,0005
	Emanatório	0,0079 $\pm$ 0,0003
	BFQ	0,0129 $\pm$ 0,0001
	BFF	0,013 $\pm$ 0,002
	BMQ	0,0133 $\pm$ 0,0004
	BMF	0,0125 $\pm$ 0,0002
	FAP	0,01267 $\pm$ 0,00004
	TAE	0,019 $\pm$ 0,001
Poços de Caldas	PB	0,0811 $\pm$ 0,0009
	MQ	0,083 $\pm$ 0,001
	CQ	0,087 $\pm$ 0,0005

APÊNDICE C - Resultados do teste de cinética de resfriamento em água deionizada e nas águas utilizadas para maturação das argilas.

Tempo (min)	Temperatura (°C)				
	Água deionizada	Filomena	Chiquinha	Mariquinha	Peruíbe
0	60	60	60	60	60
2	57,6	56,6	56,6	56,6	56,5
4	55,4	53,7	53,6	53,7	53,4
6	53,3	51,3	51,2	51,2	51,1
8	51,5	49,3	49,1	49,2	49
10	49,8	47,5	47,2	47,3	47,1
12	48,1	46,1	45,5	45,8	45,6
14	46,7	44,7	44,4	44,6	44,2
16	45,3	43,6	43,5	43,5	43
18	44,2	42,7	42,5	42,5	41,9
20	43,1	41,8	41,8	41,6	41
22	42,1	41,1	41,1	40,9	40,2
24	41,3	40,4	40,5	40,3	39,4
26	40,5	39,8	40	39,8	38,7
28	39,8	39,3	39,5	39,4	38,3
30	39,2	38,8	39,1	39	37,9
32	38,7	38,5	38,7	38,7	37,6
34	38,1	38,1	38,3	38,3	37,4
36	37,7	37,7	38	38	37,1
38	37,3	37,4	37,7	37,7	37,1
40	36,9	37,1	37,5	37,4	36,7
42		36,9	37,3	37,2	
44			37,1	37,1	
46			36,7		

APÊNDICE D - Difratoograma das amostras de argila cinza maturada por três e seis meses em Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe.

APÊNDICE E - Difratograma das amostras de argila verde maturada por três e seis meses em Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Peruíbe.

APÊNDICE F - Resultados das medidas de pH (média $\pm$ desv. padrão, $n=3$), potencial redox (Eh) ($n=1$) e grau de inchamento (média $\pm$ desv. padrão, $n=2$) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Amostra	pH	Eh (mV)	Inchamento (ml g ⁻¹)	
			sem agitação	com agitação
ARGILA CINZA	7,82 $\pm$ 0,03	-150,4	12,2 $\pm$ 0,3	TOTAL
CAL3M	7,9 $\pm$ 0,1	188,4	16,7 $\pm$ 0,6	TOTAL
CAL6M	7,85 $\pm$ 0,06	180,8	12,7 $\pm$ 0,6	TOTAL
CAL9M	7,71 $\pm$ 0,04	175,4	14 $\pm$ 2	TOTAL
CAL3MP	ND	ND	13 $\pm$ 1	TOTAL
CAL6MP	7,93 $\pm$ 0,05	188,9	9	TOTAL
CAL9MP	7,94 $\pm$ 0,06	182,8	12,5 $\pm$ 0,7	TOTAL
CPC3M	8,27 $\pm$ 0,02	173,7	10 $\pm$ 1	TOTAL
CPC6M	8,42 $\pm$ 0,1	128,7	12 $\pm$ 0	TOTAL
CPC9M	9,2 $\pm$ 0,5	ND	SPC	TOTAL
CPE3M	8,02 $\pm$ 0,01	209	13 $\pm$ 1	21,3 $\pm$ 0,6
CPE6M	8,01 $\pm$ 0,09	219	8,5 $\pm$ 0,71	12 $\pm$ 0,7
CPE9M	8,05 $\pm$ 0,04	20,6	15,5 $\pm$ 0,71	25,5 $\pm$ 0,7
ARGILA VERDE	7,32 $\pm$ 0,04	-64,9	1,5 $\pm$ 0,5	TOTAL
VAL3M	7,2 $\pm$ 0,2	230	TOTAL	TOTAL
VAL6M	7,947 $\pm$ 0,006	241	TOTAL	TOTAL
VAL9M	7,6 $\pm$ 0,04	81,5	SPC	TOTAL
VPC3M	7,7 $\pm$ 0,04	47	9,7 $\pm$ 0,6	TOTAL
VPC6M	8,45 $\pm$ 0,02	-264	TOTAL	TOTAL
VPC9M	8,7 $\pm$ 0,2	ND	TOTAL	TOTAL
VPE3M	7,37 $\pm$ 0,06	221	NÃO HOUE	NÃO HOUE
VPE6M	7,62 $\pm$ 0,09	228	NÃO HOUE	NÃO HOUE
VPE9M	7,46 $\pm$ 0,05	81,2	NÃO HOUE	NÃO HOUE
ASP	7,31 $\pm$ 0,09	169,6	SPC	SPC
PARATY	7,31 $\pm$ 0,04	-299	NÃO HOUE	NÃO HOUE
ARAXÁ	8,5 $\pm$ 0,1	-350	TOTAL	TOTAL

ND = não determinado.

SPC = suspensão de partículas coloidais.

APÊNDICE G - Resultados das medidas dos teores de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo (média $\pm$ desv. padrão, n=3) e área superficial específica (média $\pm$ desv. padrão, n=2) nas argilas, peloides artificiais e peloides naturais.

Amostra	Umidade (%)	Matéria orgânica (%)	Perda ao Fogo (%)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
ARGILA CINZA	13,93 $\pm$ 0,01	1,3 $\pm$ 0,05	5,26 $\pm$ 0,04	34 $\pm$ 4,9
CAL3M	11,1 $\pm$ 0,5	1,8 $\pm$ 0,1	4,1 $\pm$ 0,1	55 $\pm$ 16,2
CAL6M	11,19 $\pm$ 0,02	1,9 $\pm$ 0,4	4,5 $\pm$ 0,2	54 $\pm$ 15
CAL9M	6,2 $\pm$ 0,26	2,95 $\pm$ 0,2	3,5 $\pm$ 0,2	54,5 $\pm$ 0,2
CAL3MP	11,5 $\pm$ 0,07	2,1 $\pm$ 0,3	4,72 $\pm$ 0,8	32 $\pm$ 16
CAL6MP	13,6 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,7	4,7 $\pm$ 0,5	25 $\pm$ 7
CAL9MP	5,95 $\pm$ 0,09	3 $\pm$ 0,2	3,3 $\pm$ 0,4	29 $\pm$ 4
CPC3M	20 $\pm$ 3	2,3 $\pm$ 0,1	4 $\pm$ 0,1	54 $\pm$ 0,2
CPC6M	11,1 $\pm$ 0,2	4 $\pm$ 0,8	2,6 $\pm$ 0,7	38 $\pm$ 8
CPC9M	1,05 $\pm$ 0,08	4,27 $\pm$ 0,06	0,9 $\pm$ 0,04	ND
CPE3M	13 $\pm$ 1	4,8 $\pm$ 0,6	4,84 $\pm$ 1,08	26 $\pm$ 24
CPE6M	14 $\pm$ 2	9 $\pm$ 3	8,4 $\pm$ 0,1	32 $\pm$ 16
CPE9M	14 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	20,1 $\pm$ 0,1
ARGILA VERDE	5,96 $\pm$ 0,1	8,4 $\pm$ 0,4	2,2 $\pm$ 0,7	78 $\pm$ 16
VAL3M	2,77 $\pm$ 0,06	5 $\pm$ 0,2	4,4 $\pm$ 0,2	83 $\pm$ 8
VAL6M	3,2 $\pm$ 0,2	5,7 $\pm$ 0,57	3,6 $\pm$ 0,3	66 $\pm$ 16
VAL9M	6,2 $\pm$ 0,3	7,2 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,2	106 $\pm$ 8
VPC3M	8,7 $\pm$ 0,06	7,5 $\pm$ 0,4	2,4 $\pm$ 0,2	117 $\pm$ 8
VPC6M	2,4 $\pm$ 0,1	5,8 $\pm$ 0,4	4 $\pm$ 0,3	112 $\pm$ 16
VPC9M	2,1 $\pm$ 0,5	6,7 $\pm$ 0,7	2,8 $\pm$ 0,5	95 $\pm$ 8
VPE3M	6,2 $\pm$ 0,1	10,4 $\pm$ 0,4	3 $\pm$ 1	92 $\pm$ 12
VPE6M	16,5 $\pm$ 0,3	12,6 $\pm$ 0,6	10 $\pm$ 3	100,4 $\pm$ 0,4
VPE9M	10,3 $\pm$ 0,1	11,6 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,2	95 $\pm$ 8
ASP	4,7 $\pm$ 0,3	7,3 $\pm$ 0,2	2,71 $\pm$ 0,06	123 $\pm$ 32
PARATY	14,3 $\pm$ 0,6	13,7 $\pm$ 0,4	3,1 $\pm$ 0,8	71 $\pm$ 8
ARAXÁ	4,1 $\pm$ 0,1	23,1 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,03	123 $\pm$ 16

ND = não determinado.

APÊNDICE H - Resultados do teste de cinética de resfriamento na amostra de argila cinza e peloides artificiais dessa argila.

Tempo (min)	Temperatura (°C)											
	ARGILA CINZA	CAL3M	CAL6M	CAL9M	CAL6MP	CAL9MP	CPC3M	CPC6M	CPC9M	CPE3M	CPE6M	CPE9M
0	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
2	56,6	56,6	56,8	56,6	56,1	56,5	56,7	57,1	56,5	56,5	56,6	56,4
4	53,5	53,9	54	53,7	52,8	53,9	53,4	54,4	53,7	53,3	53,5	53,3
6	50,7	51,9	51,7	51,3	50	51,9	51	51,9	51,5	50,5	51	50,7
8	48,5	50,3	49,7	49,3	47,7	50,7	48,7	49,5	49,5	48,2	48,8	48,4
10	46,6	48,7	47,8	47,4	45,8	49,9	46,7	48	47,6	46,2	46,9	46,5
12	45	46,8	46,3	45,9	44,2	48,7	45,1	46,3	46,1	44,5	45,3	44,9
14	43,7	45,3	44,9	44,5	43,1	47,2	43,7	45	45	43,1	43,9	43,5
16	42,5	44,1	43,7	43,4	42	45,8	42,5	43,7	43,6	41,9	42,7	42,1
18	41,6	43	42,6	42,3	41,3	44,5	41,5	42,6	42,7	40,8	41,7	41,1
20	40,7	41,9	41,6	41,4	40,6	43,4	40,7	41,6	41,8	40	40,7	40,1
22	40	41	40,8	40,7	40	42,3	39,9	40,7	41,1	39,2	39,9	39,4
24	39,5	40,3	40,2	40	39,5	41,5	39,4	40	40,6	38,6	39,3	38,7
26	39	39,6	39,5	39,4	39,1	40,7	38,9	39,4	40,1	38	38,9	38,2
28	38,5	39	39	38,8	38,7	40,2	38,5	38,8	39,6	37,6	38,6	37,6
30	38,1	38,6	38,6	38,4	38,5	39,6	38,1	38,4	39,2	37,2	38,3	37,2
32	37,8	38,1	38,1	38,1	38,1	39,2	37,8	38	38,7	37,1	37,9	37,1
34	37,5	37,7	37,8	37,7	37,9	38,7	37,5	37,8	38,5	36,9	37,6	36,9
36	37,2	37,3	37,5	37,4	37,6	38,5	37,2	37,6	38		37,4	
38	37,1	37,1	37,1	37,1	37,2	38,2	37,1	37,5	37,5		37,2	
40		36,8	37	36,9	37,1	37,9	36,7	37,3	37,1		37,1	
42						37,6		37,2	36,9		36,9	
44						37,4		37,1				
46						37,2		36,9				
48						37,1						
50						36,9						

APÊNDICE I - Resultados do teste de cinética de resfriamento na amostra de argila verde, peloides artificiais dessa argila e peloides naturais.

Tempo (min)	Temperatura (°C)												
	ARGILA VERDE	VAL3M	VAL6M	VAL9M	VPC3M	VPC6M	VPC9M	VPE3M	VPE6M	VPE9M	ASP	PARATY	ARAXÁ
0	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
2	58,1	56,4	56,4	56,9	57	56,6	56,4	56,1	55,8	55,8	55,8	55,5	56
4	53,7	53,1	53,1	54,2	54,2	53,6	53,1	52,7	52,3	52,3	51,8	51,8	52,1
6	50,3	50,5	50,6	51,3	51,7	51,1	50,4	49,9	49,6	49,6	49,1	48,9	49,2
8	47,7	48,2	48,3	49	49,7	49	48,2	47,5	47,4	47,2	46,7	46,5	46,7
10	45,7	46,2	46,4	46,9	47,7	47,1	46,3	45,6	45,9	45,4	44,9	44,7	44,8
12	44,1	44,8	44,8	45,3	46	45,5	44,7	44,2	44,8	44	43,4	43,2	43,4
14	42,9	43,5	43,5	43,9	44,7	44,3	43,5	42,8	43,7	42,7	42,2	41,9	42,1
16	41,8	42,3	42,3	42,7	43,5	43,2	42,3	41,8	42,7	41,6	41,2	41	41,1
18	40,9	41,4	41,3	41,7	42,4	42,2	41,5	41	41,8	40,7	40,4	40,2	40,3
20	40,3	40,6	40,6	40,8	41,5	41,3	40,6	40,2	41	39,9	39,7	39,6	39,7
22	39,6	39,9	39,9	40,1	40,7	40,6	40	39,5	40,3	39,3	39,3	39,1	39,1
24	39,1	39,3	39,4	39,5	40,2	40	39,5	39	39,8	38,7	38,8	38,7	38,7
26	38,7	38,7	38,9	39	39,6	39,5	38,9	38,6	39,3	38,3	38,5	38,3	38,4
28	38,4	38,4	38,5	38,5	39,1	39	38,5	38,2	38,9	37,9	38,2	37,9	38,1
30	38	37,9	38,1	38,1	38,7	38,7	38,2	37,8	38,5	37,5	38	37,7	37,9
32	37,8	37,6	37,7	37,7	38,5	38,4	37,8	37,5	38,3	37,2	37,7	37,5	37,7
34	37,7	37,4	37,4	37,4	38,2	38,1	37,6	37,2	37,9	37,1	37,6	37,3	37,4
36	37,6	37,2	37,2	37,2	37,9	37,9	37,5	37,1	37,7		37,7	37,1	37,3
38	37,5	37	37,1	37,1	37,7	37,7	37,4	36,9	37,4		37,2		37,1
40	37,4		36,9		37,5	37,5	37,2		37,2		37,1		
42	37,3				37,2	37,4	37,1		37,1				
44					37,1	37,1	37,1						
46					36,9								