AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL APLICADA À LAMA NEGRA DE PERUÍBE

Jefferson Koyaishi Torrecilha

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

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

**São Paulo
2014**

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

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL APLICADA À LAMA NEGRA DE PERUÍBE

Jefferson Koyaishi Torrecilha

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

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

À todos que me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

À meu pai Rubens, minha mãe Marcia e meu irmão Jean pelo apoio para a realização da pós-graduação.

Agradeço ao Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva, pelas inúmeras conversas e paciência excessiva com horas e horas de conversas científicas e não científicas.

À Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim pelas análises por ICP-OES.

À Dra. Sonia Maria Oliveira pelas análises por difração de raios X.

Ao Dr. Marcos Antônio Scapin pelas análises por fluorescência de raios X.

Ao Lamário de Peruíbe e ao Paulo Flávio de Macedo Gouvea pelo fornecimento das amostras.

À meus colegas do CRPq.

Ao IPEN.

À Capes pela bolsa concedida.

“Os prédios mais altos começam do chão.”

Provérbio chinês

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL APLICADA À LAMA NEGRA DE PERUÍBE

JEFFERSON KOYAISHI TORRECILHA

RESUMO

A Lama Negra de Peruíbe é utilizada em tratamentos terapêuticos, tais como, psoríase, dermatites periféricas, acne e seborreia, além de utilizações em mialgias, artrites e processos reumáticos não articulares. Assim como a demais argilas medicinais ela pode não estar isenta de possíveis efeitos danosos à saúde, sendo os principais, a ocorrência de minerais perigosos ao sistema respiratório e possíveis efeitos devido à presença de elementos tóxicos. Uma vez utilizado com finalidade terapêutica, um material deve ser completamente caracterizado e, desta forma, amostras da lama negra de Peruíbe foram analisadas para determinar suas propriedades físicas e químicas: teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo; pH, granulometria, capacidade de troca catiônica e grau de inchamento; composição elementar determinada por Análise por Ativação Neutrônica, Absorção Atômica com Forno de Grafite e fluorescência de raios X e composição mineralógica determinada por difração de raios X. Outra ferramenta bastante utilizada para avaliar o comportamento de elementos traço em diversas matrizes ambientais é a extração sequencial. Sendo assim, foi feito um processo de extração sequencial para fracionar a lama em formas geoquímicas específicas e verificar como e em que quantidade os elementos estão contidos nela. Considerando os diversos procedimentos de extração seqüencial, foi utilizado o método BCR-701 (Community Bureau of Reference) por ser o mais reprodutivo entre eles bem como uma extração simples com suor artificial a fim de se avaliar quais elementos estão potencialmente disponíveis para absorção pela pele do paciente durante um tratamento tópico. Os resultados indicaram que a lama é constituída basicamente por um material silto-argiloso, rico em matéria orgânica e com boa capacidade de troca catiônica. Não foram observadas variações significativas na composição mineralógica e elementar das formas *in natura* e maturada da lama. As análises por extração sequencial e extração simples indicaram que os elementos que estão

eventualmente disponíveis em maior quantidade para serem absorvidos pela pele durante o tratamento são Ca, Mg, Mn e Na.

SEQUENTIAL EXTRATION APPLIED TO PERUIBE BLACK MUD

JEFFERSON KOYAISHI TORRECILHA

ABSTRACT

The Perúibe Black mud is used in therapeutic treatments such as psoriasis, peripheral dermatitis, acne and seborrhoea, as well as in the treatment of myalgia, arthritis, rheumatism and non-articular processes. Likewise other medicinal clays, it may not be free from possible adverse health effects due to possible hazardous minerals leading to respiratory system occurrences and other effects, caused by the presence of toxic elements. Once used for therapeutic purposes, any given material should be fully characterized and thus samples of Perúibe black mud were analyzed to determine physical and chemical properties: moisture content, organic matter and loss on ignition; pH, particle size, cation exchange capacity and swelling index. The elemental composition was determined by Neutron Activation Analysis, Atomic Absorption Graphite Furnace and X-ray fluorescence; the mineralogical composition was determined by X-ray diffraction. Another tool widely used to evaluate the behavior of trace elements, in various environmental matrices, is the sequential extraction. Thus, a sequential extraction procedure was applied to fractionate the mud in specific geochemical forms and verify how and how much of the elements may be contained in it. Considering the several sequential extraction procedures, BCR-701 method (Community Bureau of Reference) was used since it is considered the most reproducible among them. A simple extraction with an artificial sweat was, also, applied in order to verify which components are potentially available for absorption by the patient skin during the topical treatment. The results indicated that the mud is basically composed by a silty-clay material, rich in organic matter and with good cation exchange capacity. There were no significant variations in mineralogy and elemental composition of both, in natura and mature mud forms. The analysis by sequential extraction and

by simple extraction indicated that the elements possibly available in larger quantities to be absorbed by the skin during treatment are Ca, Mg, Mn and Na.

SUMÁRIO	Páginas
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Argilas – Uma visão geral	18
1.1.1 Uso medicinal.....	20
1.1.2 Formas de aplicação	21
1.2 Lama negra de Peruíbe	22
1.3 Extração sequencial	25
1.3.1 Método de Kersten e Förstner.....	27
1.3.2 Método de Tessier	28
1.3.3 Outros métodos.....	30
1.3.4 Método Community Bureau of Reference (BCR)	31
1.3.5 Extração Simples	33
2 OBJETIVOS	34
2.1 Objetivos gerais	34
2.2 Objetivos específicos	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Amostragem.....	35
3.1.1 Preparação das amostras	36
3.2 Extração sequencial pelo método BCR-701.....	36
3.2.1 Reagentes utilizados para a extração sequencial BCR-701	36
3.2.2 Procedimento de extração sequencial BCR-701.....	37
3.3 Extração simples com suor artificial	38
3.3.1 Reagentes utilizado para a extração simples com suor artificial	38
3.3.2 Procedimento para a extração simples com suor artificial	38
3.4 Caracterização físico-química	39
3.4.1 Análise granulométrica.....	39
3.4.2 Medidas de pH	40

3.4.3 Teor de umidade, matéria orgânica e análise de perda ao fogo	40
3.4.4 Grau de inchamento de Foster.....	42
3.5 Difração de raios X (DRX).....	43
3.6 Fluorescência de raios X (FRX)	44
3.7 Capacidade de troca catiônica (CTC)	45
3.8 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA).....	49
3.8.1 Princípios do método da INAA	49
3.8.2 Preparação das amostras para INAA.....	53
3.8.3 Verificação da metodologia	56
3.8.4 Limite de detecção para INAA.....	60
3.9 Espectrometria por absorção atômica (AAS)	62
3.9.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GFAAS)	63
3.9.1.1 Preparação das amostras para GFAAS.....	65
3.9.1.2 Calibração do equipamento de GFAAS e medida das concentrações de Cd e Pb	68
3.9.1.3 Validação da metodologia para GFAAS.....	71
3.9.1.4 Limite de detecção para GFAAS.....	72
3.10 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Caracterização físico-química	75
4.1.1 Análise granulométrica.....	75
4.1.2 Medidas de pH	76
4.1.3 Teor de umidade, matéria orgânica e análise de perda ao fogo	76
4.1.4 Grau de inchamento de Foster.....	77
4.2 Difração de raios X.....	80
4.3 Fluorescência de raios X.....	83

4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)	84
4.5 Resultado das análises elementares	86
4.5.1 Resultados das concentrações elementares nas amostras totais.....	86
4.5.2 Normalização	96
4.6 Análise estatística dos resultados obtidos por INAA e GFAAS.....	101
4.7 Resultados da extração sequencial	107
4.7.1 Reprodutibilidade da metodologia.....	108
4.7.2 Discussão dos resultados da extração sequencial.....	109
4.8 Resultados da extração simples com suor artificial.....	120
5 CONCLUSÃO	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

LISTA DE TABELAS

	Páginas
TABELA 3.1: Valores adotados pelo LMPSol/EPUSP para não-inchamento, inchamento baixo, médio e alto em mL g ⁻¹	43
TABELA 3.2: Valores de CTC das espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas.....	47
TABELA 3.3: Elementos determinados por ativação neutrônica, radioisótopo formado na ativação, energia dos raios gama utilizados na espectrometria gama, meias-vidas e tempo de decaimento.....	55
TABELA 3.4: Concentração dos elementos, em µg g ⁻¹ ou %, nos materiais de referência certificados SRM 1646a e STM-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %.....	57
TABELA 3.5: Concentração dos elementos, em µg g ⁻¹ , no material de referência certificado SRM 8704 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %.....	58
TABELA 3.6: Valores de limite de detecção da técnica de INAA (µg g ⁻¹) obtidos para os elementos nas amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	62
TABELA 3.7: Etapas de aquecimento do forno de grafite para determinação das concentrações de Cd e Pb.....	67
TABELA 3.8: Concentrações das soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação da concentração de Cd e Pb pela técnica de GFAAS.....	69
TABELA 3.9: Parâmetros de determinação das concentrações de Cd e Pb ajustados para análise.....	71
TABELA 3.10: Concentração dos elementos, em µg g ⁻¹ , no material de referência certificado HISS-1 bem como os resultados obtidos na AAN com seus respectivos DRP e ER em %.....	71

TABELA 3.11:	Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, no material de referência certificado MESS-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %.....	72
TABELA 3.12:	Limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtido para os elementos Cd e Pb na GFAAS.....	72
TABELA 4.1:	Resultado em, g kg^{-1} , das diferentes frações que compõem a lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	75
TABELA 4.2:	Resultados das medidas de pH (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$) da lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	76
TABELA 4.3:	Teor, em %, de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo da lama negra <i>in natura</i> e maturada (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$) IN4, IN5, MAT1 e MAT2.....	77
TABELA 4.4:	Composição química obtida através da FRX da lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	85
TABELA 4.5:	Resultados obtidos da CTC para lama negra <i>in natura</i> e maturada (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$).....	85
TABELA 4.6:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, das amostras totais de lama negra <i>in natura</i> e maturada obtidas por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (Cd e Pb) e análise por a ativação neutrônica instrumental. A incerteza associada à concentração de Cd e Pb corresponde ao desvio padrão e a incerteza associada aos demais elementos corresponde a propagação de erros.....	89
TABELA 4.7:	Coeficiente de correlação de Pearson obtido para as concentrações dos elementos determinados na lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	101
TABELA 4.8:	Análise de fatores obtida para a concentração dos elementos na lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	105
TABELA 4.9:	Concentração, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, dos elementos obtidos na análise dos reagentes utilizados para a extração sequencial.....	106
TABELA 4.10:	Coeficiente de variação, em %, obtido nas quatro frações da extração sequencial bem como a variação total entre as quatro frações.....	107
TABELA 4.11:	Concentração, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, dos elementos obtidos na análise do reagente utilizado para a extração simples.....	120

TABELA 4.12:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$), dos elementos extraídos através da solução de suor artificial após 20 minutos de agitação.....	121
TABELA 4.13:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$), dos elementos extraídos através da solução de suor artificial após 16 horas de agitação.....	122

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
FIGURA 1.1: Lamário de Peruíbe.....	23
FIGURA 1.2: Cava autorizada para a coleta da lama negra <i>in natura</i> na jazida de Peruíbe.....	24
FIGURA 1.3: Barril utilizado para armazenar a lama negra <i>in natura</i> após a retirada da jazida (esquerda) e cocho utilizado para maturar e armazenar a lama negra (direita).....	25
FIGURA 3.1: Montagem do equipamento para agitação para extração simples e sequencial.....	39
FIGURA 3.2: Tubos tipo falcon utilizados para o armazenamento das amostras após a realização da extração simples e sequencial.....	39
FIGURA 3.3: Amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada dentro da estufa e mufla a 105 °C, 550 °C e 1000 °C.....	42
FIGURA 3.4: Montagem do equipamento utilizado para a determinação da capacidade de troca catiônica.....	48
FIGURA 3.5: Indicação do ponto de viragem para a determinação da CTC pelo método de titulação com azul de metileno.....	49
FIGURA 3.6: Processo esquemático da formação de um radionuclídeo artificial empregado na técnica de INAA.....	51
FIGURA 3.7: Valores de E_n -score obtidos na análise do material de referência SRM 1646a, utilizando-se como padrões os materiais de referência STM-2 e padrão pipetado.....	59
FIGURA 3.8: Valores de E_n -score obtidos na análise do material de referência STM-2, utilizando-se como padrões os materiais de referência SRM 1646a e padrão pipetado.....	60
FIGURA 3.9: Valores de E_n -score obtidos na análise do material SRM 8704 (Mg e V) e MESS-3 (Mn), utilizando-se como padrão o padrão pipetado.....	60

FIGURA 3.10:	Seção transversal de um tubo de grafite típico utilizado para atomização eletrotérmica.....	64
FIGURA 3.11:	Microondas utilizado para a digestão das amostras para AAS.....	66
FIGURA 3.12:	Tubos de Teflon [®] utilizados para armazenar a amostra durante o processo de digestão.....	67
FIGURA 3.13:	Equipamento de GFAAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer para determinação da concentração de Cd e Pb.....	68
FIGURA 3.14:	Curva de calibração para Pb obtida por GFAAS.....	69
FIGURA 3.15:	Curva de calibração para Cb obtida por GFAAS.....	70
FIGURA 4.1:	Inchamento sem agitação (a) e com agitação (b) da lama negra <i>in natura</i> e maturada no hexano na seguinte ordem da esquerda para a direita: amostra de lama <i>in natura</i> amostra de lama maturada.....	78
FIGURA 4.2:	Resultado do inchamento sem agitação das amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada após 24 horas: (a) e (b) amostras de lama <i>in natura</i> e c amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama <i>in natura</i> e (f) amostra de lama maturada em álcool.....	79
FIGURA 4.3:	Resultado do inchamento duas horas após agitação das amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada: (a) e (b) amostras de lama <i>in natura</i> e (c) amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama <i>in natura</i> e (f) amostra de lama maturada em álcool.....	80
FIGURA 4.4:	Resultado do inchamento 24 horas após a agitação da lama negra <i>in natura</i> e maturada: (a) e (b) amostras de lama <i>in natura</i> e (c) amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama <i>in natura</i> e (f) amostra de lama maturada em álcool.....	80
FIGURA 4.5:	Difratograma das amostras totais de lama negra <i>in natura</i> (em vermelho) e maturada (em preto). Em 1 é mostrado o pico referente à illita, em 2, ao quartzo e em 3, ao feldspato.....	82
FIGURA 4.6:	Difratograma da fração inferior a 75 µm da lama negra <i>in natura</i>	82

FIGURA 4.7:	Difratograma da fração inferior a 75 μm da lama negra maturada.....	83
FIGURA 4.8:	Fator de enriquecimento obtido para as amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	99
FIGURA 4.9:	Dendrograma obtido para a concentração dos elementos determinados na lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	103
FIGURA 4.10:	Dendrograma contendo as amostras de lama negra <i>in natura</i> e maturada.....	104
FIGURA 4.11:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Ca (a), Cd (b), Mg (c), Mn (d) e Na (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra <i>in natura</i> e maturada.....	109
FIGURA 4.12:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Cr (a), Fe (b), Cu (c), Ni (d) e Zn (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra <i>in natura</i> e maturada.....	112
FIGURA 4.13:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Al (a), Ba (b), K (c), Li (d) e Ti (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra <i>in natura</i> e maturada.....	115
FIGURA 4.14:	Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Pb nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra <i>in natura</i> e maturada.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

AAS - Atomic Absorption Spectroscopy

BCR - Community Bureau of Reference

BRS - Buffalo River Sediment

CCS – Crosta Continental Superior

CTC – Capacidade de troca catiônica

CVAAS - Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio

DMPN - Departamento Nacional de Produção Mineral

DPR – Desvio padrão relativo

DRX – Difração de raios X

ER – Erro relativo

ES - Estuarine Sediment

FAAS - Absorção Atômica com Chama

FRX - Fluorescência de raios X

GFAAS - Graphite furnace atomic absorption spectrometry

ICP-OES - Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma Source

IN - *In natura*

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

LD – Limite de detecção

LMPSol/EPUSP - Laboratório de Matérias-Primas particuladas e sólidas não metálicas da Escola politécnica da Universidade de São Paulo

MAT – Maturada

meq - miliequivalente

NIST - National Institute of Standards and Technology

NRCC - National Research Council

SMT- European Standards, Measurements and Testing Programme

STM - Syenite, Table Mountain

USGS - United States Geological Survey

1 INTRODUÇÃO

1.1 Argilas – Uma visão geral

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Cabral et al., 2009). Elas são encontradas em toda a superfície da terra, pois são o principal componente dos solos e rochas sedimentares pelíticas (López-Galindo e Viseras, 2004).

Efetivamente, a argila é uma das matérias mais comuns no estado natural. É um produto que ocorre à superfície ou próximo à superfície da crosta terrestre, resultante da alteração meteórica ou deutérica de minerais e rochas, que desenvolve plasticidade quando água lhe é adicionada em quantidade adequada, e que endurece se for seco e mais ainda se for cozido.

Não há argilas sem os chamados minerais argilosos. São as diferenças conhecidas, em termos minerais e químicos, que justificam a existência de variados tipos de argila, tal como existem entre as variedades de rochas. Em função da composição mineral e química, as argilas distinguem-se por determinadas propriedades, tais como granularidade, superfície específica, capacidade de troca iônica, plasticidade e viscosidade que necessitam ser conhecidas para que se possa tirar o melhor proveito delas, nas diversas e múltiplas funções em que podem participar.

De uma maneira geral, todas as argilas são constituídas por duas partes bem distintas: uma essencial representada pelos minerais argilosos, outra não essencial representada por impurezas minerais ou orgânicas associadas à primeira, de natureza e proporções muito variáveis conforme a geologia dos depósitos (Gomes, 2002; Reis, 2005).

As propriedades tecnológicas das argilas estão diretamente relacionadas ao seu tamanho coloidal e estrutura cristalina em camadas, características reológicas ideais e/ou excelente capacidade de sorção. O uso de um mineral de argila para qualquer aplicação específica depende tanto do tipo de estrutura como de sua composição química. Os diferentes tipos de cátions na lâmina octaédrica e substituição isomórfica (substituição dos cátions das unidades tetraédricas e/ou octaédricas, por outros de diâmetro aproximado) nas lâminas octaédricas e tetraédricas resultam em um déficit de carga, variando de acordo com a lâmina, e, em diferentes fases minerais, dando origem a um comportamento técnico muito variado. Diferentes texturas entre minerais com estrutura e composição química semelhantes também afetam suas propriedades reológicas e adsortivas (López-Galindo et al., 2007).

A classificação básica das argilas decorre de sua proveniência, da decomposição das rochas feldpáticas e sedimentares ao longo de milhões de anos. Muito abundantes na costa terrestre, essas rochas formam a caulinita, material básico das argilas, que são classificadas em duas categorias, sendo elas, primárias ou secundárias, também chamadas de sedimentos. As primárias são pouco atacadas pelos agentes atmosféricos, possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, pouco plástica e contém uma grande pureza com alto nível de fusão como, por exemplo, o caulim. Já as secundárias ou sedimentos são as mais finas e plásticas, podem conter impurezas que são agregadas ao se misturarem com outras matérias orgânicas. As argilas são constituídas basicamente, por partículas cristalinas micrométricas de minerais como os silicatos de alumínio hidratado. Este é o componente mais abundante em qualquer uma das argilas existentes. Podem estar presentes também outros elementos como: magnésio (Mg), ferro (Fe), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), entre outros (Ribeiro, 2010).

As chamadas argilas residuais são aquelas que encontram-se nos próprios lugares onde as rochas mãe, cristalizadas, se decompuseram por alteração física e química, transformando-se em materiais finos pulverulentos.

Em contrapartida, as argilas sedimentares constituíram-se de determinados minerais argilosos. São exemplos de depósitos de argila residual, o caulim residual e a bentonita: as partículas de pó da decomposição das rochas

mãe foram transportadas ao longo do tempo, a partir de depósitos residuais, pelo vento e pelas águas de escorrência.

Os depósitos de argila residual ocorrem em relevos mais ou menos acentuados, enquanto que depósitos de argila sedimentar ou redepositada ocorrem em zonas de altitude relativamente baixa, vales e planícies.

As argilas residuais, devido à sua relativa pureza mineralógicas, são argilas que, em regra, correspondem funções mais nobres. O caulim é importante para o fabrico de certos tipos de papéis de porcelanas e de faiança. A bentonita é importante na construção civil (paredes moldadas e lamas de sondagem), como impermeabilizante para aterros sanitários e para depósitos de resíduos de outros tipos, e em muitas outras aplicações.

A complexidade e variabilidade das argilas deve-se à variação quantitativa e qualitativa dos minerais argilosos e dos minerais não argilosos respectivos à variação da distribuição dimensional das partículas minerais que as formam e às suas características texturais (Reis, 2005).

1.1.1 Uso medicinal

Na área medicinal, as argilas são usadas há muito tempo, principalmente como excipiente para várias fórmulas farmacêuticas (Dário, 2008), e diversas aplicações são conhecidas (Mascolo et al., 1999; Guendiling et al., 2006; Sholt e Gravon, 2006; Medeiros, 2007; Steinnes, 2009; Carretero et al., 2010; Gerencsér et al., 2010; Silva, 2011; Abdel-Motelib et al., 2011). As argilas possuem diversas aplicações, no entanto, para uma aplicação específica, é necessário o conhecimento da estrutura e da composição química. É importante conhecer suas diferentes variedades a fim de poder escolher e utilizar a que for mais conveniente conforme o caso. Faz-se uma primeira distinção importante entre as argilas, segundo o seu modo de formação geológica (Gomes, 2002; Reis, 2005).

As propriedades medicinais de uma argila não dependem somente dos minerais argilosos presentes, mas também das impurezas a elas associadas. Sendo assim, não se deve utilizar uma argila qualquer, para tratar uma doença qualquer (dos Reis, 2005; Gomes, 2002).

Por causa de sua frequência de ocorrência e suas propriedades particulares, elas têm sido utilizadas pelo homem desde tempos pré-históricos para fins terapêuticos, como para curar feridas, aliviar irritações ou tratar doenças gastrointestinais. Na Europa, Ásia, África e América, as civilizações mais antigas usavam diferentes tipos de argilas para estes fins (López-Galindo e Viseras, 2004).

O uso de argilas tornou-se consideravelmente mais restrito conforme o tempo, embora elas continuem a serem usadas como remédios naturais para a prevenção, tratamento ou cura de certas patologias da pele, inflamações, luxações, contusões e tratamento de feridas (López-Galindo e Viseras, 2004).

O interesse no uso terapêutico da argila cresceu grandemente e atualmente são utilizadas em *Spas*, em terapias de beleza, bem como em aplicações clínicas e farmacêuticas, sendo assim, devido às diferenças de cada argila direcionadas aos diferentes usos, variando quanto a necessidade do indivíduo que estiver recebendo o atendimento (Dário, 2008).

1.1.2 Formas de aplicação

O uso de minerais para fins terapêuticos constitui uma prática milenar, principalmente no que se referem aos argilominerais, tais como esmectita, paligorskita e caulinita. Atualmente, destacam-se as utilizações na indústria farmacêutica como princípios ativos (devido à capacidade de sorção e grande superfície específica), excipientes (facilitando a manipulação de fórmulas farmacêuticas e promovendo a desintegração, por influência nos processos de liberação de formulações, quando administrado via oral) e cosméticos de aplicação tópica, devido à capacidade de adsorver substâncias como gorduras e toxinas (Quitete et al., 2004; Carretero et al., 2006).

Para a aplicação tópica são geralmente utilizadas lamas *in natura* (conteúdo predominante de partículas silto-argilosas), aplicadas como cataplasmas ou banhos de lama. Dentre as formas e combinações de aplicação destacam-se a geoterapia (mistura de argilominerais e água) e peloterapia (utilização de pelóides – lama com teor variável de matéria orgânica misturada com água doce ou salina, ambas sem tratamento).

Nos tratamentos terapêuticos envolvendo a utilização de argilas, estas são empregadas na forma de lama, constituída de uma mistura de argila e água do mar ou água de lagos salobros ou ainda águas minerais também tidas como medicinais. Esta mistura de argila e água é normalmente chamada de pelóide. Para obtenção do pelóide, a argila fica em contato com a água por longos períodos (até seis meses) e o processo é chamado de maturação. A lama, assim maturada, torna-se rica em elementos maiores e traço (Veniale et al. 2004).

Embora as argilas (ou os pelóides) sejam consideradas materiais naturais, elas não estão isentas de possíveis efeitos danosos à saúde quando utilizadas com fins terapêuticos, sendo os principais, a ocorrência de minerais perigosos ao sistema respiratório, ocorrência de elementos radioativos (tanto aqueles ligados à estrutura mineral quanto os lábeis como o radônio) e os efeitos devido à presença de elementos químicos danosos à saúde. Com relação a este último, deve-se considerar ainda que a absorção de elevadas quantidades de determinados elementos, mesmo os considerados essenciais, também pode ser danosa à saúde (WHO, 1996, Cara et al., 2000; Vreca e Dolenec 2005, Williams et al., 2008).

Os pelóides podem passar por diversos processos de mudanças das suas características originais para melhor adequarem-se ao tipo de efeito terapêutico desejado, o processo de modificação das características naturais da lama é designado de maturação. As lamas terapêuticas para aplicação tópica 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 contribuem para as propriedades terapêuticas das lamas como a composição e granulometria da fração argila (maior teor de colóides), maior teor de sais, maior teor de matéria orgânica, geoquímica da água mineral, procedimentos de misturas e remisturas de lamas e água durante a maturação (Quitete e Leal, 2004).

1.2 Lama negra de Peruíbe

No Brasil, um exemplo bem difundido do uso de lama medicinal é a Lama Negra de Peruíbe no Estado de São Paulo. O material do leito do canal fluvial do baixo rio Preto, na planície de Peruíbe, acumula-se adjacientemente aos diques

em eventos de transbordamento do rio. Lá, localiza-se uma jazida que possui 83 mil toneladas de lama negra, numa profundidade de 75 metros, distribuídas em cinco hectares (Britschka, 2006). Deste local, é retirada, sob concessão do Departamento Nacional de Produção Mineral, DMPN, a lama empregada pelo Complexo Thermal da Lama Negra de Peruíbe com finalidades terapêuticas. A lama é retirada de cavas de até três metros de profundidade, de acordo com a condição de lavra dada pelo DMPN.

O lamário de Peruíbe está localizado na Avenida Mário Covas Júnior (beira-mar), s/nº, próximo ao porto de pesca, no centro da cidade (Figura 1.1).

FIGURA 1.1: Lamário de Peruíbe (fonte: peruibe.bio.br)

Este material caracteriza-se por possuir grande quantidade de partículas finas (especialmente coloidais), alto teor de matéria orgânica, alto teor de bactérias redutoras de sulfato e consequente alto potencial de redução de íons. A lama orgânica de Peruíbe, seguindo o que é praticado em spas na Europa, é comumente utilizada no tratamento de psoríase, dermatite periférica, acne e seborréia, além de utilizações em mialgia, artrite e processos reumáticos não articulares.

Como resultado de suas características físico-químicas, bem como sua gama de utilizações terapêuticas, a lama negra de Peruíbe tem sido comparada à lama negra do Mar Morto, salvo a quantidade e variedade de sais.

Observa-se, no Brasil, uma grande carência de estudos sistemáticos das propriedades que se relacionam às utilizações terapêuticas de minerais, especialmente lamas e pelóides, bem como a normatização na classificação e utilização destes materiais, uma vez que existe um grande potencial deste tipo de aproveitamento mineral (Quitete e Leal, 2004).

O procedimento de maturação adotado em Peruíbe segue as seguintes etapas: primeiro coleta-se a lama negra das cavas (Figura 1.2) em barris de aproximadamente 200 litros (Figura 1.3). Após a coleta, a lama é peneirada para separação do material grosseiro. Desta forma, a lama (*in natura*) é levada para o processo de maturação sendo transferida para os cochos, e, por fim, deixada em contato com a água do mar por seis meses antes de seu uso (Figura 1.3).

FIGURA 1.2: Cava autorizada para a coleta da lama negra *in natura* na jazida de Peruíbe.

FIGURA 1.3: Barril utilizado para armazenar a lama negra *in natura* após a retirada da jazida (esquerda) e cocho utilizado para maturar e armazenar a lama negra (direita).

A lama negra fica a disposição do lamário para a aplicação nos pacientes o tempo necessário para que seja utilizado quase todo o material, sendo feito outro lote de coleta assim que julgarem necessária a reposição do estoque.

1.3 Extração sequencial

A extração sequencial é uma ferramenta bastante utilizada para avaliar o comportamento de elementos traço em diversas matrizes ambientais. Seus procedimentos são concebidos para isolar frações específicas de sedimentos ou outros materiais adicionando reagentes químicos específicos à amostra. (Kryc et al., 2003). A disponibilidade e mobilidade dos elementos traço em diferentes matrizes minerais está relacionada às formas físico-químicas de retenção, que por sua vez são controladas por reações químicas, processos físicos e biológicos que dependem das características destes minerais, como superfície específica, capacidade de troca catiônica e a constituição mineralógica (Oliveira e Marins, 2011).

Na extração sequencial, com uso de reagentes apropriados, os elementos contidos no material sólido podem ser fracionados em formas

geoquímicas específicas (Hlavay et al., 2004), fornecendo informações quantitativas sobre as distribuições dos vários elementos nas frações geoquímicas em solos, sedimentos, resíduos e materiais. Muitos métodos de extração sequencial são empregados e diferem de acordo com os tipos de reagentes, as condições experimentais utilizadas e os números de passos envolvidos (Delgado et al., 2011).

O uso desta técnica, embora mais demorada, fornece informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, disponibilidade, mobilização e transporte dos elementos. Sua precisão e exatidão, de modo geral, apresentam-se boas. Apesar de existirem críticas aos métodos de extração sequencial, sobretudo relacionados à possibilidade de readsorção e redistribuição durante as extrações, esse método possibilita a comparação entre elementos ligados às frações similares do ponto de vista químico (Tessier et al., 1979).

Nestas técnicas, os reagentes, o tempo de extração e a relação entre o material analisado e a solução utilizada são selecionados com objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações (Pereira et al., 2007).

O primeiro problema ao se criar um esquema de extração para elementos traço é selecionar reagentes que sejam efetivos e seletivos em solubilizar uma forma específica do elemento (Miller et al., 1986).

Durante as diversas etapas de extração, os elementos extraídos por um determinado reagente podem ser adsorvidos em outras fases, seja pela presença de sítios específicos disponíveis, seja pela criação de novos sítios de ligação provocados pela ação dos reagentes utilizados sobre os componentes da amostra. Este problema não é muito sério nos estágios iniciais dos métodos de extração sequencial, pois os reagentes utilizados são cátions deslocadores ou complexantes suaves que não alteram substancialmente a amostra. Porém, para os extratores mais fortes, isto provavelmente ocorre, pois um complexante forte pode retirar algum componente da fase sólida, alterando-a, ou outro reagente pode, ao atacar determinada forma geoquímica, liberar os elementos traço oclusos ou adsorvidos. Diversos pesquisadores têm questionado a readsorção e a redistribuição dos elementos nos procedimentos de extração sequencial (Lã et al., 2003).

Os dois protocolos mais utilizados são o procedimento Kersten e Förstner (1989) e o procedimento Tessier et al. (1979). No entanto, uma vez que estes procedimentos diferem em seus passos e condições de funcionamento, é muito difícil comparar os dados obtidos entre eles. Além disso, a ausência de materiais de referência adequados também não permite tal comparação (Sutherland, 2010).

1.3.1 Método de Kersten e Förstner

Kersten e Förstner desenvolveram um método de extração sequencial que foi aplicado num estudo dos sedimentos do Rio Elba, altamente impactado, cujas frações foram definidas como: trocáveis, elementos ligados a carbonatos, elementos associados aos óxidos facilmente redutíveis, elementos associados aos óxidos moderadamente redutíveis e residuais (Morikata e Guekezian, 2011).

O método de Kersten e Förstner possui seis frações que estão descritas abaixo:

Fração trocável: na qual a dupla camada elétrica estabelecida na superfície do sedimento é controlada principalmente pelo pH da superfície e pela força iônica do meio. Dessa forma, sais neutros, como MgCl_2 , NaNO_3 ou mesmo $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, são comumente escolhidos para extrair elementos, por deslocamento dos sítios de adsorção. Um estudo sistemático sobre a eficiência de certos sais nesta etapa da extração mostrou que $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ foi o extrator mais eficiente na extração de Zn, Cu e Mn, enquanto que os outros apresentaram resultados sensivelmente menores;

Fração ligada a carbonatos: o uso de tampão acetato tem sido incorporado em praticamente todos os esquemas de extração. Apesar da eficiência de extração verificada nos experimentos, são encontrados também elevados níveis de ferro e manganês nas soluções. Esses efeitos são estritamente dependentes da preservação das condições redox durante o procedimento analítico, devido a reatividade das fases Fe/Mn (II), o que sugere um controle rigoroso nesta etapa de extração;

Fração de elementos associados aos óxidos facilmente redutíveis: esta fração se justifica para que haja uma diferenciação entre óxidos cristalinos de Fe/Mn e oxi-hidratos não cristalinos. Nesse sentido, uma extração com ênfase na

fração de óxidos facilmente redutíveis esclarece satisfatoriamente o grau de associação dos elementos com esta fase;

Fração de elementos associados aos óxidos moderadamente redutíveis: esta etapa é utilizada há muitos anos nos estudos de caracterização da cristalinidade de óxidos de ferro e alumínio, sendo importante parâmetro de classificação de solos. Tal extração baseia-se no princípio de que os óxidos amorfos de ferro sofrem ataque completo por uma solução de ácido oxálico 0,1 M tamponada com oxalato de amônio (pH 3), com agitação e ausência de luz. Na ausência do efeito catalítico da luz, esse reagente não dissolve óxidos de ferro cristalinos;

Fração de sulfetos e matéria orgânica: nesta etapa pode-se avaliar a distribuição dos elementos em função das suas afinidades por sulfetos ou matéria orgânica, através de um ataque químico aos componentes oxidáveis da amostra;

Fração residual: esta fração não é considerada importante nos processos de transformações diagenéticas recentes, mas possibilita realizar-se o balanço final dos metais na extração (Kersten e Förstner, 1989; Bevilacqua et al., 2009).

1.3.2 Método de Tessier

O método de Tessier foi desenvolvido para a determinação e avaliação de elementos em sedimentos. Na sequência de reagentes utilizados neste método determinam-se as seguintes frações: (1) trocável, (2) ligada a carbonatos, (3) ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, (4) ligada à matéria orgânica e (5) residual. Os reagentes da fração dois, originalmente utilizados para a solubilização de metais na forma de carbonatos presentes nos sedimentos, em solos oxidicos (intemperizados e ácidos), extraem os elementos ligados eletrostaticamente aos componentes da amostra, ou seja, os fracamente adsorvidos. A extração dos elementos ligados aos oxi-hidróxidos neste método não especifica a qual tipo de óxido estaria ligado e nem o seu grau de cristalinidade (Lã et al., 2003).

Tessie explica que a precisão e exatidão do procedimento de extração sequencial geralmente são boas, o fator limitante é a heterogeneidade da

amostra. O desempenho analítico é melhor quando é aplicado à suspensões ou frações homogêneas.

Com relação à primeira fração, a adsorção de elementos traço e mudanças na composição iônica da água são afetadas pelo processo de sorção-dessorção.

Na segunda fração (ligada a carbonatos) as concentrações de elementos traço podem ser associadas com os compostos de carbonatos presentes na amostra. Esta fração está sujeita a mudanças de pH.

Na terceira fração (óxidos de ferro e manganês) os óxidos de ferro e manganês estão como nódulos, concreções ou cimentos entre as partículas, ou simplesmente como revestimento sobre as partículas. Estes óxidos são excelentes extratores de elementos traço e são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas (baixo Eh). Tessier estabeleceu que o óxido de manganês é extraído com mais facilidade do que o óxido de ferro e que os baixos valores de ferro e manganês na quarta fração indicam a boa extração ocorrida nesta terceira etapa.

Na fração quatro (ligada à matéria orgânica) elementos traço podem estar ligados de várias formas de matéria orgânica como: organismos vivos, detritos e revestimentos de partículas minerais. As propriedades de complexação e peptização de matéria orgânica natural (ácidos húmicos e fúlvicos) são bem conhecidas, como fenômeno de bioacumulação em organismos vivos determinados. Em condições oxidantes a matéria orgânica pode ser degradada, o que leva a extração de metais traço solúveis.

Uma vez que as primeiras quatro frações foram removidas, o sólido residual restante pode conter, principalmente, minerais primários e secundários, nos quais podem estar retidos elementos traço dentro de sua estrutura cristalina.

Alguns resultados obtidos para as frações três e quatro (óxido de ferro e manganês e orgânica) indicam que essas fases têm uma ação de extração que é muito desproporcional em relação à própria concentração total. Como estas frações constituem importantes elementos disponíveis, elas devem ser consideradas explicitamente ao estimar a biodisponibilidade de um metal particular.

A distribuição de um dado elemento entre várias frações não reflete necessariamente na ação de extração em relação às fases, mas sim, deve ser considerada como operacionalmente definida pelo método de extração.

Os procedimentos de extração sequencial, contudo, oferecem a grande vantagem de simular, em certa medida, diferentes condições ambientais a que o sedimento pode ser sujeito, e, deduções podem então ser feitas sobre os níveis de elementos que possam ser observados sob estas condições do ambiente (Tessier et al., 1979).

1.3.3 Outros métodos

Diversos outros métodos, variando em complexidade e número de frações solubilizadas, também são empregados (Salomons e Förstner, 1980; Quevauviller, 1998). Por exemplo, Keller e Vedy (1994) propuseram um esquema de extração sequencial em que é possível subdividir a fração dos elementos associados aos óxidos em dois tipos: ligados aos óxidos de manganês e ligados aos óxidos de ferro, o que não era possível com o método de Tessier.

O método de Miller et al., (1986), desenvolvido para solos contaminados com metais pesados, apresenta as frações solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual.

Considerando os diversos procedimentos de extração, algumas frações são comuns entre eles. A fração solúvel/trocável é considerada a mais móvel e disponível. Em geral essa fração é obtida com o uso de soluções salinas diluídas, tais como cloreto de magnésio ou acetato de sódio.

Além da fração trocável, os teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e de argila influenciam as reações de sorção de elementos. Íons metálicos como Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2} , sob condições experimentais específicas, podem ser sequestrados no interior das estruturas dos óxidos de ferro, seja pela interação entre as fases sólida e solução, resultando na formação de agregados com os óxidos, seja pela segregação na estrutura ou na superfície dos óxidos. Os metais associados à essas frações são determinados utilizando diferentes

reagentes que solubilizam especificamente cada um desses componentes (Silveira, 2002).

A fração ligada às superfícies dos óxidos ou associada a carbonatos pode ser estimada pela extração com acetato de sódio ou mistura dos reagentes oxalato de amônio, ácido oxálico e ácido ascórbico, com pH ajustado para 3,0 com hidróxido de amônio concentrado. Os metais ligados à fração orgânica podem ser extraídos com diversos reagentes, entre eles pirofosfato alcalino, peróxido de hidrogênio e clorato de sódio (Oliveira e Marins, 2011). Na fração residual estão presentes os minerais que retêm elementos traço dentro de sua estrutura cristalina (Thomas et al., 1994; Marin et al., 1997) e que são extraídos com ácidos minerais fortes.

1.3.4 Método Community Bureau of Reference (BCR)

Apesar da grande disseminação dos métodos de extração sequencial existem alguns problemas relacionados à baixa seletividade dos extratores, a readsorção e redistribuição dos elementos e a falta de padronização das condições experimentais. O número de passos e o tempo que leva de um passo para o outro também é um agravante considerável para aumentar o risco de contaminação (Sutherland, 2010).

Essas razões levaram o Community Bureau of Reference (BCR) a iniciar um programa que visa harmonizar o procedimento de extração sequencial para a especiação de elementos traço em matrizes ambientais. Como resultado, um processo de três passos foi otimizado, juntamente com a produção de materiais de referência certificados. De acordo com este procedimento, a primeira fração extraível é a permutável, a segunda é a redutível e a terceira é a oxidável. No entanto, a aplicação do processo BCR não é isenta de dificuldades e estudos foram feitos para melhorar a sua reprodutibilidade por meio da determinação dos fatores, acima citados, que podem ser fonte de erro nestas determinações (Ciceri et al., 2008).

Para resolver estes problemas, em 1993, foi introduzido o primeiro procedimento padrão de extração sequencial, denominado BCR-701, da European Standards, Measurements and Testing Programme para a investigação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos (Rauret et al., 2001; Oliveira e Marins

2011). O procedimento envolve três passos e propõe uma modificação no esquema proposto por Tessier. Com o propósito de minimizar a readsorção e co-precipitação, o método BCR-701 utiliza baixos valores de pH (2 à 4,5), alta proporção sólido/líquido (1:40) e tempos de extração relativamente altos (16 horas). A literatura relata resultados com boa produtividade e boa recuperação para o esquema de extração BCR-701, bem como para métodos BCR-701 modificados (Marin et al., 1997).

Este método tem sido amplamente adotado e aplicado a uma variedade de estudos referentes ao meio ambiente ao longo da última década, incluindo: solos aráveis, solos florestais, solos de beira de estrada, sedimentos marinhos, sedimentos de lagos, sedimentos de rios urbanos, material particulado atmosférico, minerais de argila ferromagnesianos, resíduos mineiros e lodo de esgoto (Sutherland, 2010). A primeira etapa do método BCR-701 consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. Determina os elementos solúveis em água e ácido fraco, trocáveis, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca. A segunda etapa consiste em tratar a amostra com cloreto de hidroxilamônio, pH 2. Esta etapa determina os elementos ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox (Eh) podem causar dissolução desses óxidos desprendendo os elementos adsorvidos em níveis de traço. A terceira etapa deste procedimento consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ seguido pela extração com acetato de amônio 1 mol L^{-1} , pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os elementos solúveis em níveis traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa. A quarta e última etapa consiste em tratar toda a amostra restante com água régia (mistura de ácido clorídrico com ácido nítrico na proporção de 3:1) para dissolver os elementos traço retidos na estrutura cristalina do mineral (Delgado et al., 2011; Oliveira e Marins, 2011).

A digestão com água régia recomendada pelo método BCR é denominada como “digestão pseudototal” porque disponibiliza os metais associados às fases minerais residuais, exceto a sílica (Oliveira, 2006).

1.3.5 Extração simples

A lama maturada é aplicada a diferentes partes do corpo ou nele todo, para propósitos terapêuticos ou estéticos, e na maioria dos casos o pelóide é aplicado a quente e mantido aquecido (em torno de 40° C). Nestas aplicações forma-se uma interface entre o pelóide e 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 pelóide e a pele e vice-versa.

Desta forma propõe-se aplicar também um procedimento brando de extração (extração simples) utilizando-se uma solução de composição semelhante ao suor, composta por solução de cloreto de sódio 0,5% em massa, ácido láctico 0,1% em massa, uréia 0,1% em massa e solução de amônia 1% em volume (Carretero et al., 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Determinar a composição mineralógica, elementar e a distribuição destes elementos nas diferentes frações que compõem a Lama Negra de Peruíbe que é utilizada com finalidades terapêuticas e estéticas, por meio da análise de amostras totais, extração sequencial pelo método BCR-701 e extração simples.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a composição elementar da lama negra e suas frações obtidas por extração simples e sequencial por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite (GFAAS) e espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- ✓ Determinar as características físico-químicas da lama negra, sendo estas: análise granulométrica, pH, teor de umidade, teor de matéria orgânica, perda ao fogo e grau de inchamento;
- ✓ Determinar a composição mineralógica por difração de raios X;
- ✓ Determinar a composição química dos elementos maiores por fluorescência de raios X;
- ✓ Determinar a capacidade de troca catiônica da lama negra;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

As amostras foram coletadas junto ao lamário de Peruíbe. Alíquotas da lama negra *in natura* foram coletadas e diretamente do depósito de lama localizado próximo ao lamário e também dos barris utilizados para armazená-la após a retirada da cava autorizada. Alíquotas de lama negra maturada foram coletadas dos cochos de armazenamento após seu processo de maturação. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em sacos de plástico previamente descontaminados com álcool etílico p.a. para posteriormente serem preparadas para análise.

Em Peruíbe, a lama retirada da cava é levada em barris de plástico de 200 L de capacidade ao Lamário onde passa por um processo de peneiramento grosseiro (peneiras de 2 mm) para retirada de pedras e restos vegetais. Em seguida é transferida para cochos, nos quais fica em contato com água do mar para maturação. A água do mar é obtida distante da costa, para evitar contaminação e trocada periodicamente. A lama é considerada maturada após seis meses de contato com água do mar. Desta forma, as amostras denominadas “*in natura*”, correspondem à lama na forma como foi retirada da cava, sem tratamento prévio a não ser o peneiramento e “maturada” aquela que passou pelo processo de maturação.

Alguma heterogeneidade entre as amostras pode ocorrer devido às amostras maturadas não corresponderem ao mesmo lote de coleta da lama *in natura*. Desta forma para se verificar o comportamento dos elementos em uma mesma amostra *in natura* e maturada o procedimento de coleta ocorreu da seguinte forma: certa quantidade de lama negra *in natura* foi retirada do barril e uma alíquota foi coletada e encaminhada para análise, o restante foi posto no cocho para maturar; após seis meses outra alíquota foi retirada para análise. Desta forma, a amostra MAT2 corresponde à amostra *in natura* IN5.

3.1.1 Preparação das amostras

Para a análise granulométrica as amostras foram secas à temperatura ambiente, conforme descrito no item 3.4.1. Para determinar o teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo as análises foram feitas com as amostras ainda úmidas, conforme descrito no item 3.4.3.

Para as demais análises as amostras de lama negra *in natura* e maturada foram passada em peneira de 2 mm e posteriormente secas em estufa à temperatura constante de 40° C. Após a secagem, cada amostra foi macerada a uma granulometria inferior a 75 µm.

3.2 Extração sequencial pelo método BCR-701

3.2.1 Reagentes utilizados para a extração sequencial BCR-701

Para a realização da extração sequencial pelo método BCR-701 foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (CH₃COOH), cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ (NH₂OH.HCl), peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ (H₂O₂) e acetato de amônio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONH₄).

O procedimento de extração sequencial e de preparo de todos os reagentes utilizados neste trabalho seguiu o protocolo de intercomparação realizado pela união europeia (Rauret et al., 2001).

Para o preparo de cada reagente foi utilizado o seguinte procedimento:

Ácido acético 0,11 mol L⁻¹: foram adicionados a um balão volumétrico, 25 ± 0,2 mL de ácido acético glacial em 500 mL de água destilada e posteriormente o volume foi completado para 1 litro. Após agitação, 250 mL desta solução (0,43 mol L⁻¹) foram diluídos para 1 litro.

Cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹: foram dissolvidos 34,75g deste sal em 400 mL de água destilada. Após agitação, esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 litro, posteriormente adicionou-se 25 mL de ácido nítrico 2 mol L⁻¹ e o volume foi completado até o menisco.

Peróxido de hidrogênio: Foi utilizado como fornecido pelo fabricante.

Acetato de amônio 1 mol L⁻¹: Foram dissolvidos 77,08 g de acetato de amônio em 800 mL de água destilada. Após a dissolução, o pH foi ajustado para $2,0 \pm 0,1$ com ácido nítrico concentrado e o volume foi completado para 1 L.

3.2.2 Procedimento de extração sequencial BCR-701

O procedimento aplicado às amostras para a extração sequencial foi executado na seguinte ordem:

1ª etapa (ácido extraível): Foi deixado sob agitação um grama de lama negra em 40 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ a rotação de 30 rpm por 16 horas (Figura 3.1). Após agitação, o resíduo foi separado da solução por centrifugação a uma rotação de 3500 rpm. A solução foi completada para 100 mL e armazenada em tubos tipo falcon (Figura 3.2). O resíduo foi lavado com 20 mL de água ultrapura Milli-Q, agitado por 15 minutos e centrifugado. O líquido foi descartado tomando cuidado para não descartar qualquer parte do resíduo.

2ª etapa (fração reduzível): Ao resíduo da primeira etapa foram adicionados 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹, a solução foi agitada a rotação de 30 rpm por 16 horas. O procedimento de separação, lavagem e armazenagem do resíduo foi feito conforme descrito na primeira etapa.

3ª etapa (fração oxidável): Ao resíduo da segunda etapa foram adicionados à amostra, cuidadosamente, gota a gota, peróxido de hidrogênio até completar 10 mL e a solução foi deixada em digestão por uma hora a temperatura ambiente. Após este período, a amostra foi aquecida em banho maria a uma temperatura de $85 \pm 2^\circ \text{C}$ por uma hora, com agitação ocasional, até o volume se reduzir a 3 mL. Foram adicionados mais 10 mL de peróxido de hidrogênio e deixado em banho maria novamente a uma temperatura de $85 \pm 2^\circ \text{C}$ por uma hora, com agitação ocasional, até o volume se reduzir a 1 mL.

Após o procedimento com o peróxido de hidrogênio, foram adicionados 50 mL de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 2 e a solução foi agitada sob rotação de

30 rpm por 16 horas. O procedimento de separação, lavagem e armazenagem do resíduo foi feito conforme descrito na primeira etapa.

4ª etapa (fração residual): Após a realização da terceira etapa o resíduo resultante foi transferido para béquer de Teflon[®], sendo adicionados aproximadamente 50 mL de água régia e 10 mL de ácido fluorídrico. Posteriormente a solução foi levada para chapa aquecedora a uma temperatura de aproximadamente 80° C para a abertura total da amostra. O HF eventualmente restante no béquer foi eliminado pela adição de aproximadamente 2 mL de HNO₃ concentrado que foi evaporado até a quase secura. Este procedimento foi repetido mais duas vezes sendo que após a última secagem a solução foi retomada em água Milli-Q e avolumada para 100 mL.

3.3 Extração simples com suor artificial

3.3.1 Reagentes utilizado para a extração simples com suor artificial

Para realizar a extração simples foi utilizada uma solução de composição semelhante ao suor, composta por de cloreto de sódio 0,5% em massa, ácido láctico 0,1% em massa, uréia 0,1% em massa e solução de amônia 1% em volume.

3.3.2 Procedimento para a extração simples com suor artificial

Visando simular a aplicação da lama em pacientes, o tempo de agitação da lama negra com a solução foi de 20 minutos (Figura 3.1). Também foi feita agitação por 16 horas, seguindo o mesmo padrão da extração sequencial. Após agitação, o resíduo foi separado da solução através de centrifugação a rotação de 3500 rpm. A solução foi completada para 100 mL e armazenada em tubos tipo falcon (Figura 3.2).

FIGURA 3.1: Montagem do equipamento para agitação para extração simples e sequencial.

FIGURA 3.2: Tubos tipo falcon utilizados para o armazenamento das amostras após a realização da extração simples e sequencial.

3.4 Caracterização físico-química

3.4.1 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas, obtida através da análise granulométrica, é fundamental para o entendimento do efeito da textura nas propriedades físicas de amostras geológicas tais como solo e sedimentos (Vaz et al., 1996).

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que é necessário fazer, é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe.

As principais técnicas de análise granulométrica de solos e sedimentos são o Método da Pipeta, o Densímetro de Bouyoucos e o Método do Peneiramento (Gee & Bauder, 1986).

O método de análise utilizado neste trabalho foi o da pipeta, que baseia-se na velocidade de queda das partículas que compõem o material a ser analisado. Fixa-se o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do material com água, após a adição de um dispersante químico (soda ou calgon). Pipeta-se um volume da suspensão, para determinação da argila que, seca em estufa, é pesada. As frações grosseiras (areia fina e grossa) são separadas por tamisação, secas em estufa e pesadas para obtenção dos respectivos percentuais. O silte corresponde ao complemento dos percentuais para 100%, isto é, é obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original (Embrapa, 1997).

3.4.2 Medidas de pH

Para a realização desta análise, 10 mL de lama negra foram colocados em bquer plástico de 100 mL, em seguida foram adicionados 25 mL de uma solução de cloreto de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, agitado com um bastão de vidro individual e deixado em repouso por uma hora.

Passado o tempo, a amostra foi novamente agitada com um bastão de vidro e em seguida foi feita a leitura do pH com um peagômetro da marca Quimis previamente calibrado com soluções padrão pH 4 e pH 7 (Embrapa, 1997).

3.4.3 Teor de umidade, matéria orgânica e análise de 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.

Segundo Stevenson (1994), a matéria orgânica consiste de uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética de microrganismos. Pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas são compostas por substâncias com características químicas definidas, tais como, polissacarídeos, aminoácidos, açúcares, proteínas e ácidos orgânicos de baixa massa molar. As substâncias húmicas não apresentam características químicas e físicas bem definidas, e se dividem em ácido húmico, ácido fúlvico e humina, com base nas suas características de solubilidade.

Por serem carregados negativamente, estes ácidos são forte agentes fixadores de diversos cátions, dessa forma, moléculas ou cátions que estão adsorvidos se tornam indisponíveis para o processo de assimilação biológica.

Para a determinação do teor de umidade, as amostras foram centrifugadas a rotação de 3000 rpm por 30 minutos, e, após descartado o sobrenadante, cinco gramas de sedimento foram pesados em cápsulas de porcelana e deixado para secar por 24 horas em uma estufa a uma temperatura constante de 105° C (Figura 3.3).

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 (Figura 3.3).

Por último, para a obtenção do teor de perda ao fogo, as amostras foram colocadas novamente na mufla, que teve sua temperatura aumentada para 1000° C (Figura 3.3) e deixadas por um período de quatro horas.

Todas as etapas deste procedimento foram repetidas até a obtenção do peso constante (Ball, 1964).

FIGURA 3.3: Amostras de lama negra *in natura* e maturada dentro da estufa e mufla a 105 °C, 550 °C e 1000 °C.

3.4.4 Grau de inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é um teste simples 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).

Argila intercalada com cátion orgânico dispersa melhor em solvente orgânico, enquanto argila com cátion inorgânico dispersa melhor em solvente polar. Dessa forma consegue-se avaliar a hidrofiliicidade e a hidrofobicidade (organofilicidade) das argilas.

Na presença de água, o comportamento de inchamento é uma função tanto do tamanho quanto da carga dos cátions interlamelares presentes (Pereira, 2008).

Moléculas hidrofóbicas não tem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos, mas o caráter hidrofílico pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os complexos argila – moléculas orgânicas podem atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos (Gomes, 1988).

Para a realização do teste de inchamento de Foster, foram utilizadas provetas graduadas de 100 mL de volume. Um grama de lama negra *in natura* e

maturada, passado por uma peneira de 75 μm , foi adicionado, em porções variando entre 0,10 e 0,15 gramas, nas provetas contendo 50 mL de água destilada, álcool etílico e hexano. A adição de cada porção foi feita com agitação e em intervalos de 5 minutos até completar 1,0 grama. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela lama (inchamento sem agitação) e agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos e deixou-se em repouso por mais 24 horas. Após esse período, mediu-se novamente o volume ocupado pela lama (inchamento com agitação). Este método é capaz de produzir resultados comparáveis apenas quando as amostras são preparadas sob condições uniformes de temperatura ambiente, umidade e se as pequenas porções forem adicionadas da mesma forma (Foster et al., 1953; Pereira, 2008; Mendes, 2009).

O laboratório de Matérias-Primas particuladas e sólidas não metálicas da Escola politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/EPUSP) tem desenvolvido vários trabalhos nesta área e por isso os seus critérios de teste de inchamento foram adotados neste trabalho e estão sumariados na Tabela 3.1 (Pereira, 2008; Mendes, 2009).

TABELA 3.1: Valores adotados pelo LMPSol/EPUSP para não-inchamento, inchamento baixo, médio e alto em mL g^{-1} .

Inchamento	Faixa (mL g^{-1})
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	3 a 5
Médio	6 a 8
Alto	Acima de 8

3.5 Difração de raios X (DRX)

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 (Mendes, 2009).

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 (Pereira, 2008; Martins, 2010).

Para análise de sedimento 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 (Martins, 2010).

O padrão de difração é tipicamente apresentado como um gráfico com os ângulos de difração ou distância interplanar, pela intensidade de linhas difratadas dos planos cristalinos. Se existirem várias fases, o resultado será de difratogramas superpostos, um para cada fase, as quais podem ser identificadas utilizando técnicas de reconhecimento de padrões com base em um arquivo de padrões monofásicos.

Há vários fatores em relação à natureza física e química da amostra, como a descontinuidade nos cristais, variação na composição química e presença de substâncias amorfas que podem influenciar muito na intensidade de difração e, portanto, na validade da estimativa quantitativa dos minerais (Whittig, 1965; Hill e Madsen, 2006).

A análise por difração de raios X foi aplicada à amostra total, moída a uma granulometria de 75 μm e apenas à fração inferior a 75 μm .

3.6 Fluorescência de raios X (FRX)

A Fluorescência de raios X destaca-se por ser uma técnica instrumental não destrutiva e por permitir a determinação simultânea de vários elementos com uma ampla faixa de números atômicos, de modo rápido e com baixo custo.

A FRX permite identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações pelas intensidades dos raios X característicos emitidos por esses elementos após serem bombardeados por raios X com energia suficiente.

Existem duas variantes para a técnica, por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia: a segunda apresenta menos sensibilidade analítica e maior interferência espectral, mas tem sido muito usada devido ao custo reduzido em relação à primeira. Em espectrômetros de comprimento de onda dispersiva, o feixe de raios policromáticos de comprimentos de ondas característicos provenientes da amostra é disperso por um cristal com espaçamento interplanar conhecido. No espectrômetro por energia dispersiva, os comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base em suas energias (Martins, 2010). Neste trabalho foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) pelo método semi-quantitativo.

3.7 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os minerais argilosos possuem a propriedade de trocar íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços estruturais inter-camadas ou localizados em outros espaços interiores, mas acessíveis a outros íons existentes nas soluções aquosas envolventes.

A capacidade de troca iônica (CTC) traduz-se na quantidade de íons que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar e é uma propriedade que resulta do desequilíbrio ou descompensação das cargas elétricas que ocorrem na estrutura cristalina. Esta descompensação é provocada muito particularmente por substituições atômicas isomórficas, por ligações químicas quebradas nas superfícies exteriores dos cristais e por dissociações dos grupos OH acessíveis. Esta é uma das propriedades mais importantes dos minerais argilosos uma vez que os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas. Estes íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos (Gomes, 1988; Botelho, 2006; Mendes, 2009).

A capacidade de adsorção das superfícies externas depende em larga escala das ligações químicas quebradas nos bordos das partículas e dos defeitos

de crescimento, por exemplo, omissões de átomos, ligações débeis nos bordos, grupos estruturais expostos e das substituições isomórficas dos cátions estruturais (Reis, 2005; Mendes, 2009).

Esta propriedade também depende do tamanho médio das partículas. Em uma mesma argila, a capacidade de troca iônica aumenta com a diminuição do seu tamanho médio. Isto acontece porque as partículas mais finas de um mineral argiloso têm maior número de defeitos estruturais, responsáveis pela criação da descompensação de carga elétrica.

O processo de troca iônica é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um cátion adsorvido pelo mineral argiloso provoca a libertação de um equivalente de um cátion anteriormente fixado. O poder de fixação de um cátion é tanto maior quanto maior for a sua valência e menor for o seu poder de hidratação (Meira, 2001; Mendes, 2009).

A substituição isomórfica é a principal fonte de carga negativa observada sobre as partículas de argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção sobre a superfície de cátions monovalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água.

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; em alguns casos nos próprios planos basais. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (Reis, 2005; Botelho, 2006).

A CTC é expressa em miliequivalentes por cem gramas (meq/100g), variando com o tipo de argila ou mineral argiloso (Reis, 2005). A CTC nos argilominerais varia de algumas unidades a centenas de meq/100g. A matéria orgânica contida nas argilas pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq por 100 g, o mesmo valor também é observado nas zeólitas (os dados em meq estão associados com a equivalência das cargas dos íons trocáveis) (Botelho, 2006). Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de CTC de alguns dos principais tipos de minerais argilosos.

TABELA 3.2: Valores de CTC das espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas.

Mineral Argiloso	CTC (meq/100g)
Caulinita	3 - 15
Haloisita	10 - 40
Ilita	10 - 50
Clorita	10 - 50
Vermiculita	100 - 200
Bentonita	80 - 200
Sepiolita-atapulgita	20 - 35

(Gomes, 1988)

A determinação da capacidade de troca catiônica pode ser feita por diferentes processos, dentre os quais o método da titulação com azul de metileno que pode ser executado com rapidez, simplicidade e boa reprodutibilidade. O método tem como princípio a propriedade do corante orgânico azul de metileno em ser adsorvido pela argila, quando em solução aquosa, permitindo calcular a capacidade de troca catiônica e superfície específica do sedimento. A dosagem do volume final de azul de metileno baseia-se na adição sucessiva de 1 ml de solução na suspensão. O ponto de saturação é caracterizado pelo ato de pingar uma gota da suspensão sobre um papel de filtro se observar a formação de uma auréola azulada ao redor da porção sólida “núcleo” (Moreira et al., 2008).

Para tal procedimento, foram transferidos 0,50 g de lama negra, previamente seca, desagregada e passada na peneira ANBT 200 (0,075 mm), para um béquer de 250 mL. Manteve-se a suspensão sob agitação magnética durante 5 minutos. A seguir, ajustou-se o pH da solução para 9 adicionando algumas gotas de uma solução de carbonato de sódio e posteriormente ajustando para o pH para 3,5 utilizando uma solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

Em seguida, foi adicionado à solução azul de metileno 0,01 M em volumes sucessivos de 1 em 1 mL, mantendo-se, após cada adição, agitação durante 5 minutos (Figura 3.4), até atingir o total da capacidade de troca catiônica da lama.

FIGURA 3.4: Montagem do equipamento utilizado para a determinação da capacidade de troca catiônica.

Para esta constatação do ponto final da titulação, com a ajuda de uma pipeta Pasteur, colocou-se uma gota da suspensão sobre um papel de filtro, Whatman 50, e observou-se se a mancha azul formada apresentava o corante somente no interior, ou seja, se a lama adsorveu todo o azul de metileno. O procedimento foi repetido várias vezes até quando se obteve um excesso de azul de metileno na suspensão, isto é, quando toda capacidade de troca catiônica da argila foi atingida, ficando o excedente de corante livre na solução. Neste momento, a mancha no papel, internamente azul escuro, apresentou um halo azul claro (raios), que é resultante do excedente de azul de metileno (Carrera, 2008).

Na Figura 3.5 são ilustradas as gotas da suspensão sobre papel de filtro antes e depois do ponto final da titulação podendo-se observar a auréola formada pelo excesso de azul de metileno.

FIGURA 3.5: Indicação do ponto de viragem para a determinação da CTC pelo método de titulação com azul de metileno.

Para o cálculo do valor da CTC utilizou-se a seguinte equação:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{m}$$

Equação 3.1

Sendo que:

CTC: Capacidade de troca Catiônica, em meq/100g

V: Volume utilizado de solução de azul de metileno na titulação

C: Concentração de azul de metileno

m: Massa da amostra

3.8 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA)

3.8.1 Princípios do método da INAA

Análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é uma das técnicas mais simples para análise de elementos traço.

Nas últimas décadas, a INAA tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos em níveis menores e traço em vários tipos de matrizes, sendo um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos (Tabela 3.3) em uma mesma amostra. Esta técnica apresenta alta sensibilidade para níveis de concentração da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng

g^{-1} , alta especificidade e alta seletividade. Dentre suas aplicações, estão análises ambientais, estudos nutricionais, estudos relacionados à saúde, materiais geológicos e ciência dos materiais (IAEA, 2001; Silva, 2004; Moreira et al, 2007; Fei et al, 2010).

A INAA 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 3.6). 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 (Meyers, 2000).

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 (Moreira et al., 2007; Fei et al., 2010).

FIGURA 3.6: Processo esquemático da formação de um radionuclídeo artificial empregado na técnica de INAA.

Entre as principais características da técnica de INAA, podemos destacar:

- ✓ Capacidade de determinação multielementar simultânea;
- ✓ Alta sensibilidade, determinação em níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$ até concentrações da ordem de %;
- ✓ Boa exatidão e precisão;
- ✓ Baixo limite de detecção para 30 a 40 elementos;
- ✓ Técnica não destrutiva;
- ✓ Pequena quantidade de amostra utilizada para a análise;

Entre as desvantagens da utilização desta técnica, podemos destacar:

- ✓ Tempo longo de análise se comparado com as demais técnicas;
- ✓ Manipulação de amostras irradiadas;
- ✓ Geração de lixo radioativo;
- ✓ Necessidade de um reator nuclear;

Os procedimentos utilizados em INAA são geralmente classificados de acordo com o tempo de irradiação. Na irradiação curta as amostras são enviadas para o reator por meio de um tubo pneumático e são expostas ao fluxo de

nêutrons por períodos que variam de alguns segundos a alguns minutos. Na irradiação longa, as amostras são levadas ao reator e expostas ao fluxo de nêutrons por períodos que variam de horas a dias. Na irradiação curta as amostras são inseridas em cápsulas de polietileno ou polipropileno e em cápsulas de alumínio para irradiação longa. Cápsulas de PVC ou frascos de vidro não são geralmente utilizados uma vez que se tornam muito radioativas devido à formação de ^{38}Cl ou ^{24}Na , respectivamente. Os espectros de raios gama emitidos pelas amostras, depois de serem irradiadas, são obtidos em detectores de germânio hiper puro após um tempo de resfriamento (decaimento) necessário para diminuir a sua atividade a níveis que permitam sua manipulação e contagem (Meyers, 2000).

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 seguinte expressão:

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

Equação 3.2

Sendo que:

C_{ai} : Concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

C_{pi} : Concentração do elemento i no material de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$ 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);

Neste trabalho, a INAA foi empregada para determinar as concentrações dos elementos: As, Ba, Br, Cs, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Ti, Th, U, V, Yb, Zn e Zr.

3.8.2 Preparação das amostras para INAA

Para a irradiação, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 40° C até a obtenção de peso constante. Posteriormente, as amostras foram transferidas a um almofariz previamente descontaminado com HNO₃ e maceradas a uma granulometria de 200 mesh. Aproximadamente 120 mg de amostra foram empacotados em saquinhos de polietileno. Em seguida, amostras e materiais de referência certificados, que foram empacotados da mesma forma que as amostras, foram levadas para irradiação.

Os materiais de referência certificados utilizados foram “Estuarine Sediment, SRM 1646a (ES) do “National Institute of Standards and Technology” (NIST), Syenite, Table Mountain, STM-2, do United States Geological Survey (USGS), e soluções padrão (SPEX Certiprep) pipetados em folhas de papel de filtro.

O procedimento de irradiação curta foi empregado para determinação das concentrações dos radionuclídeos ⁵⁶Mn, ²⁷Mg, ⁵⁰Ti e ⁵¹V. Para sua realização, as amostras e os padrões sintéticos pipetados foram acondicionados em tubos de polietileno (coelhos) que foram completamente vedados e irradiados por 15 segundos. O tempo de resfriamento variou de 2 minutos a 1:30 horas e as contagens foram feitas durante 3 minutos, exceto para o Mn cuja contagem foi feita por 20 minutos.

Nas irradiações longas, as amostras, os materiais de referência e os padrões sintéticos foram acondicionados em cápsulas de alumínio (coelhos) que foram completamente vedadas e encaminhadas para irradiação por períodos de 8 horas.

Nas irradiações longas são realizadas duas séries de contagem. A primeira é feita após sete dias e a segunda, é feita após, pelo menos, 15 dias de decaimento. Na Tabela 3.3 são mostrados os elementos determinados, os radioisótopos formados na ativação usados na medida, suas meias-vidas, energia

dos raios gama utilizada na determinação de suas concentrações e tempo de decaimento antes da medida.

A contagem da atividade gama induzida nas amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foi feita utilizando um detector de Ge-Hiperpuro, EG&G Ortec com resolução de 0,88 keV e 1,90 keV para os picos de 122 keV e 1332 keV para o ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente, e equipamentos eletrônicos associados. O tempo de contagem para as amostras foi de 2 horas, para os materiais de referência e padrões pipetados sintéticos de 1 hora.

Tanto nas determinações feitas por irradiação curta quanto na longa a análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa VISPECT2 e os cálculos foram feitos em planilha eletrônica. Todas as amostras foram irradiadas no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN, sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 3.3: Elementos determinados por ativação neutrônica, radioisótopo formado na ativação, energia dos raios gama utilizados na espectrometria gama, meias-vidas e tempo de decaimento.

Elemento	Radioisótopo	E (keV)	Meia-Vida	Tempo de decaimento
As	⁷⁶ As	559	26,32 horas	7 dias
Ba	¹³¹ Ba	496	11,8 dias	15 dias
Br	⁸² Br	554 e 776	35,3 horas	7 dias
Ca	⁴⁷ Sc	158	3,35 dias	15 dias
Ce	¹⁴¹ Ce	145	32,5 dias	15 dias
Co	⁶⁰ Co	1173 e 1332	5,72 anos	15 dias
Cr	⁵⁷ Cr	320	27,7 dias	15 dias
Cs	¹³⁴ Cs	795,85	2,06 anos	15 dias
Eu	¹⁵² Eu	121 e 1408	13,33 anos	15 dias
Fe	⁵⁹ Fe	1009 e 1291,6	44,5 dias	15 dias
Hf	¹⁸¹ Hf	482,18	742,39 dias	15 dias
K	⁴² K	1524,58	12,36 horas	7 dias
Mg	²⁷ Mg	844 e 1014	9,45 minutos	15 minutos
Mn	⁵⁶ Mn	847 e 1811	2,58 horas	1,5 horas
La	¹⁴⁰ La	328 e 1596,21	40,27 horas	7 dias
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,26	6,71 dias	15 dias
Na	²⁴ Na	1368,68	14,96 horas	7 dias
Nd	¹⁷⁴ Nd	91,1 e 531,01	10,98 dias	15 dias
Rb	⁸⁶ Rb	1076	18,66 dias	15 dias
Sb	¹²² Sb	564	2,7 dias	7 dias
Sc	⁴⁵ Sc	889	83,81 dias	15 dias
Se	⁷⁵ Se	264	119,77 dias	15 dias
Sm	¹⁵³ Sm	103,18	46,27 horas	7 dias
Ta	¹⁸² Ta	1221 e 1231	114,5 dias	15 dias
Ti	⁵⁰ Ti	320	5,76 minutos	15 minutos
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 dias	7 dias
Th	²³³ Pa	312,01	27 dias	15 dias
U	²³⁹ Np	228,18 e 277,6	2,36 dias	7 dias
V	⁵¹ V	1434	3,74 minutos	15 minutos
Yb	¹⁶⁹ Yb	177,21 e 197,98	32,02 dias	7 dias
Zn	⁶⁵ Zn	1115,6	243,9 dias	15 dias
Zr	⁹⁵ Zr	724,2 e 756,7	64,02	15 dias

3.8.3 Verificação da metodologia

Para a determinação da precisão e exatidão da metodologia empregada nas irradiações longas foram empregados os materiais de referência certificados Estuarine Sediment, SRM 1646^a e Syenite, Table Mountain, STM-2, do United States Geological Survey (USGS); e para as irradiações curtas os materiais de referência Buffalo River Sediment (BRS) SRM 8704 do National Institute of Standards and Technology (NIST) e Marine Sediment MESS-3 do National Research Council (NRCC). Os resultados são mostrados nas Tabelas 3.4 e 3.5 e pode-se notar uma boa precisão e exatidão, com desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER) inferiores a 10% para a maioria dos elementos.

TABELA 3.4: Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, nos materiais de referência certificados SRM 1646a e STM-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DPR e ER em %.

Elemento	SRM 1646a				STM-2			
	V. certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V. obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)	V. certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V. obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)
As	$6,23 \pm 0,21$	$6,7 \pm 0,7$	10,9	6,9				
Ba	210	203 ± 93	46,1	3,5	639 ± 61	835 ± 178	21,3	30,6
Ca (%)	$0,52 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$	40,5	1,8	$0,78 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,1$	24,8	33,2
Ce	34	36 ± 1	3,9	5,6	256 ± 23	252 ± 6	2,8	1,9
Co	5	$4,93 \pm 0,09$	1,7	1,5				
Cr	$40,9 \pm 1,9$	$42,1 \pm 0,1$	0,3	2,9				
Cs					$1,52 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,05$	3,1	2,3
Eu					$3,45 \pm 0,25$	$3,8 \pm 0,5$	12,1	9,4
Fe (%)	$2,010 \pm 0,040$	$1,97 \pm 0,07$	3,8	2,01	$3,77 \pm 0,09$	$3,99 \pm 0,7$	3,9	5,9
Hf					$27 \pm 0,8$	28 ± 2	8,6	6,5
K (%)	$0,860 \pm 0,02$				$0,38 \pm 0,17$	4 ± 1	31,5	24,7
La	17	18 ± 1	6,5	7,1	154 ± 11	149 ± 3	2,1	3,5
Lu					$0,6 \pm 0,04$	$0,674 \pm 0,105$	15,6	12,7
Na	$0,7 \pm 0,017$	$0,722 \pm 0,009$	1,2	2,4	$6,61 \pm 0,68$	$6,792 \pm 0,08$	1,2	2,7
Nd	15	16 ± 3	16,1	7,9	$81 \pm 4,8$	73 ± 9	12,6	9,9
Rb	38	34 ± 4	12,2	11,1	114 ± 11	137 ± 9	6,3	20,4
Sb	0,3	$0,4 \pm 0,1$	32,6	30,1				
Sc	5	$5 \pm 0,1$	2,9	0,5				
Se	$0,190 \pm 0,003$	$0,09 \pm 0,1$		15,3				
Sm					$12 \pm 0,9$	$11,4 \pm 0,8$	7,1	4,8
Tb					1,38	$1,5 \pm 0,1$	7,7	5,7
Th	5,8	$5,3 \pm 0,5$	9,1	8,4	27 ± 5	33 ± 3	9,8	22,2
U	2	$1,6 \pm 0,3$	19,8	22,4	7,6	11 ± 1	18,2	7,4
Yb					$4,2 \pm 0,8$	$4,5 \pm 0,4$	9,7	7,4
Zn	$48,9 \pm 1,60$	42 ± 5	11,6	14,8	223 ± 19	254 ± 46	17,9	13,9

TABELA 3.5: Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, no material de referência certificado SRM 8704 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DPR e ER em %.

Elemento	SRM 8704			
	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)
Mg	12000 $\pm$ 180	13633 $\pm$ 2713	19,9	13,6
V	94,6 $\pm$ 4	72 $\pm$ 14	20	24,1
Mn*	324 $\pm$ 12	296 $\pm$ 47	15,9	8,7

*Valores de Mn obtidos refere-se ao material de referência certificado Marine Sediment MESS-3

Para o controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de AAN, utilizou-se também o critério de E_n Score (Konieczka e Namieśnik, 2009). O cálculo da diferença padronizada ou de um valor E_n de um resultado analítico é dado pela equação 3.3:

Considera-se para a técnica de AAN que um resultado é aprovado quando os valores de E_n satisfazem a condição $E_n < |1|$ (Konieczka e Namieśnik, 2009; Eurachen, 2011). Esta condição garante que um resultado individual da amostra controle (material de referência) esta dentro do intervalo de confiança de 95% do valor verdadeiro ou aceito.

Nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 estão apresentados os valores do número E_n para os materiais de referência Estuarine Sediment, SRM 1646a, do National Institute of Standards and Technology (NIST), Syenite, Table Mountain, STM-2, do United States Geological Survey (USGS), Marine Sediment MESS-3 e Buffalo River Sediment SRM 8704 da NIST, respectivamente. A maioria dos resultados obtidos para os elementos analisados nos matérias de referência encontraram-se dentro do intervalo desejado ($E_n \text{ Score} < |1|$).

$$E_n = \frac{x_{\text{lab}} - x_{\text{cert}}}{\sqrt{u_{\text{lab}}^2 + u_{\text{cert}}^2}}$$

Equação 3.3

Sendo que:

E_n : Valor de E_n score;

X_{lab} : Concentração do elemento determinado no material de referência certificado;

X_{cert} : Valor certificado de concentração de consenso do elemento no material de referência;

U_{lab} : Incerteza expandida da concentração do elemento na análise do material de referência certificado;

U_{cert} : Incerteza expandida do valor de consenso ou certificado para o elemento;

FIGURA 3.7: Valores de E_n -score obtidos na análise do material de referência SRM 1646a, utilizando-se como padrões os materiais de referência STM-2 e padrão pipetado.

FIGURA 3.8: Valores de E_n -score obtidos na análise do material de referência STM-2, utilizando-se como padrões os materiais de referência SRM 1646a e padrão pipetado.

FIGURA 3.9: Valores de E_n -score obtidos na análise do material de referência SRM 8704 (Mg e V) e MESS-3 (Mn), utilizando-se como padrão o padrão pipetado.

3.8.4 Limite de detecção para 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 (LD) 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 para a técnica analítica INAA foi estabelecido através da raiz quadrada da média da radiação de fundo de seis análises.

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores obtidos para o de limite de detecção dos elementos determinados.

TABELA 3.6: Valores de limite de detecção da técnica de INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para os elementos nas amostras de lama negra *in natura* e maturada.

Elemento	Limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	0,4
Ba	33
Br	0,3
Ce	0,5
Co	0,11
Cr	0,9
Cs	0,23
Eu	0,03
Fe (%)	0,008
Hf	0,11
K (%)	0,32
La	0,11
Lu	0,007
Na	32
Nd	3,1
Rb	4
Sb	0,04
Sc	0,02
Se	0,26
Sm	0,01
Ta	0,19
Tb	0,11
Th	0,11
U	0,26
Yb	0,2
Zn	3,8

3.9 Espectrometria por absorção atômica (AAS)

Esta técnica permite determinar quantitativamente, com sensibilidade suficiente, mais de 60 elementos. Os limites de detecção para AAS são da ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$ a ng g^{-1} (Skoog et al., 1998; Mustra, 2009).

Na Espectrometria de Absorção Atômica, a amostra é exposta à radiação, de comprimentos de onda específicos, emitida por uma lâmpada, cujas energias dos fótons são exatamente as mesmas que podem ser absorvidas pelos átomos livres do elemento de interesse. 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 (Correia et al., 2003).

A nuvem atômica necessária às medições em absorção atômica é produzida através do fornecimento de energia térmica suficiente à amostra, de forma a permitir a dissociação dos compostos químicos e moléculas em átomos livres (Mustra, 2009).

Existem diferentes técnicas empregadas para a quantificação de qualquer elemento metálico usando-se as absorções características dos átomos. As principais diferenças entre as técnicas se originam dos processos de atomização, capazes de converter o analito em átomos livres. Desta forma, a Espectrometria por Absorção Atômica pode ser dividida em: Absorção Atômica com Chama (FAAS), Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) e Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVASS).

3.9.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafite (GFAAS)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy), aplica-se à determinação de vários elementos metálicos e é indicada quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações. Nesta técnica o atomizador é o forno de grafite (aquecimento eletrotérmico), que apresenta alta sensibilidade, podendo determinar metais ao nível de ng g^{-1} e pg g^{-1} (Correia et al., 2003). Atomizadores eletrotérmicos surgiram comercialmente em meados de 1970. Estes atomizadores proporcionam maior sensibilidade em relação ao atomizador por chama, porque permitem que toda a amostra introduzida (alguns microlitros) seja rapidamente atomizada e o tempo de residência da amostra no caminho ótico é de um segundo ou mais (Skoog et al, 1998).

A grande vantagem está na sensibilidade devido à capacidade de gerar átomos rapidamente e mantê-los no caminho óptico por mais tempo. As temperaturas no forno de grafite por indução atingem de 2000 a 3000°C, proporcionando a atomização da amostra (Skoog et al., 1998). Porém, apesar de

oferecer limites de detecção muito baixos, essa técnica sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada, com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos (Beaty e Kerber, 1993).

A Figura 3.10 apresenta a seção transversal de um tubo de grafite. Um discreto volume da amostra pré-digerida é introduzido diretamente no seu interior por meio de uma micropipeta ou através de amostrador automático. As etapas de aquecimento da amostra ocorrem dentro do tubo de grafite aquecido eletricamente através da conexão do tubo com dois contatos elétricos. O aquecimento do tubo ocorre em três estágios: dessolvatação, pirólise e atomização.

Na dessolvatação, ocorre a secagem da amostra a uma temperatura entre 90 e 120 °C. Em seguida, na pirólise, a amostra é calcinada e ocorre a decomposição da matéria orgânica e de moléculas inorgânicas com temperaturas superiores a 500 °C. Após a calcinação da amostra, com um súbito aumento da corrente, a temperatura do tubo eleva-se para 2000 a 3000°C, proporcionando a atomização da amostra (Beaty e Kerber, 1993; Skoog et al, 1998; Harris, 2005).

FIGURA 3.10: Seção transversal de um tubo de grafite típico utilizado para atomização eletrotérmica.

O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal e o detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é

convertido logaritmicamente para absorvência, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor, até uma concentração limite. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com uma curva analítica (Beaty e Kerber, 1993).

Para o gás de purga, geralmente é utilizado argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando a oxidação do forno (Beaty e Kerber, 1993). O tubo possui dois fluxos de argônio: um externo, que previne o contato com o ar do meio externo, que poderia causar a incineração do tubo e um fluxo interno, que passa através das duas extremidades e previne não apenas o contato do tubo com o ar do meio externo, mas também promove o arraste dos vapores formados nas etapas de aquecimento para limpeza do tubo (Skoog et al, 1998).

Os tubos de grafite são frequentemente fabricados com uma plataforma interna, localizada abaixo do orifício de entrada da amostra. Esta plataforma, conhecida como plataforma de L'vov, permite o aquecimento da amostra pelo contato com o ambiente interno do tubo e não com suas paredes, que poderia causar um aquecimento desigual da amostra. Dessa forma, a plataforma de L'vov faz com que os resultados sejam mais reprodutíveis. Para evitar a difusão do analito no grafite do tubo devido a efeitos de matriz em algumas amostras – o que causaria a redução do sinal analítico – os tubos são revestidos com uma fina camada de carbono pirolítico que sela os seus poros.

Atomizadores eletrotérmicos oferecem a vantagem de se obter altas sensibilidades utilizando volumes pequenos de amostra (entre 0,5 e 10 μL). Entretanto, são lentos, necessitando de alguns minutos para cada determinação. Este método é geralmente aplicado quando se necessita de limites de detecção não alcançados por outros métodos (Skoog et al, 1998).

3.9.1.1 Preparação das amostras para GFAAS

A técnica de GFAAS foi empregada neste trabalho para determinação da concentração dos elementos Cd e Pb. Para esta determinação as amostras necessitaram de digestão prévia e optou-se pela digestão assistida por microondas, por sua eficiência, rapidez e baixa contaminação (Figura 3.11).

FIGURA 3.11: Microondas utilizado para a digestão das amostras para AAS.

Para esta análise, as amostras de lama secas e homogeneizadas, juntamente com material de referência foram transferidas para frascos de Teflon® (Figura 3.12) e aproximadamente 300 mg de lama negra *in natura* e maturada, foram pesados com o auxílio de balança semianalítica, OHAUS modelo Adventurer I. Adicionou-se, em seguida, 10 mL de HNO₃, 1 mL de HCl, 2 mL de H₂O₂ para digestão total da amostra, que foi feita em sistema fechado, com monitoramento de temperatura nos frascos, em forno de micro-ondas modelo MARS 5 da CEM. O programa de digestão utilizado foi feito em duas fases: na primeira empregou-se uma potência de 300 W a 100%, durante 5 minutos, para elevar a temperatura da amostra à 80°C e em seguida, permanecer neste valor por 55 minutos. Na segunda fase empregou-se uma potência de 300 W a 100%, durante 5 minutos para elevar a temperatura à 100°C e em seguida permanecer neste valor por mais 55 minutos. Após a digestão e resfriamento dos tubos, as amostras e os materiais de referência foram filtrados em papel de filtro Vetec (filtração média), com auxílio de funil de vidro, diretamente em balão volumétrico de 50 mL e o volume dos balões foi completado com água ultrapura Milli-Q®.

As amostras digeridas, juntamente com os materiais de referência foram analisados no equipamento de GFAAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer (Figura 3.13) do Laboratório de Absorção Atômica do LAN/IPEN-SP.

A medida de absorvância da amostra no equipamento de GFAAS é feita quando ocorre a etapa de atomização, que ocorre devido ao aquecimento eletrotérmico do forno de grafite. Na Tabela 3.7 são apresentadas as etapas de aquecimento do forno de grafite utilizadas para cada leitura efetuada no equipamento.

TABELA 3.7: Etapas de aquecimento do forno de grafite para determinação das concentrações de Cd e Pb.

Etapa	Temperatura (°C)		Rampa de aquecimento (°C s ⁻¹)		Patamar (s)		Fluxo interno de argônio (mL min ⁻¹)	
			Cd	Pb				
Secagem 1	110	110	1	1	30	30	250	250
Secagem 2	130	130	15	15	30	30	250	250
Pirólise	500	500	10	10	20	20	250	250
Atomização	1500	1500	0	0	5	5	0	0
Limpeza	2450	2450	1	1	3	3	250	250

FIGURA 3.12: Tubos de Teflon[®] utilizados para armazenar a amostra durante o processo de digestão.

FIGURA 3.13: Equipamento de GFAAS modelo AAnalyst 800 da Perkin Elmer para determinação da concentração de Cd e Pb.

3.9.1.2 Calibração do equipamento de GFAAS e medida das concentrações de Cd e Pb

Antes da determinação das concentrações de Cd e Pb nas amostras totais e nas frações obtidas da lama negra *in natura* e maturada por extração seqüencial e extração simples, foram preparadas soluções destes elementos a partir de soluções estoque diluídas em HNO_3 0,2% (v/v) (Merck), usado também como diluente, para construção da curva de calibração do equipamento. As concentrações das soluções utilizadas na curva de calibração são apresentadas na Tabela 3.8 e as curvas de calibração para Cd e Pb são apresentadas nas Figuras 3.14 e 3.15.

TABELA 3.8: Concentrações das soluções utilizadas na construção da curva de calibração para determinação da concentração de Cd e Pb pela técnica de GFAAS.

Soluções de calibração	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Cd	Pb
Branco	0	0
SE-1	1,398	23,75
SE-2	2,796	47,5
SE-3	4,194	71,251
SE-4	5,592	95,002
SE-5	6,99	118,725

FIGURA: 3.14: Curva de calibração para Pb obtida por GFAAS.

FIGURA 3.15: Curva de calibração para Cd obtida por GFAAS.

Utilizou-se o programa *Winlab 32 for AAS* versão 6.2.0.0079 (Perkin Elmer) para a construção da curva analítica e leitura das amostras. 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.

A linearidade das curvas de calibração foi checada tanto de forma visual no momento das medidas, como também pelo coeficiente de correlação linear das curvas (r). Obteve-se um valor do coeficiente de correlação linear $r > 0,99$. Dessa forma a reta foi considerada um modelo matemático adequado para esse estudo, em que o sinal do equipamento é diretamente proporcional a concentração dos analitos quantificados.

Na Tabela 3.9 são apresentados os parâmetros de determinação das concentrações de Cd e Pb ajustados para o equipamento de GFAAS.

TABELA 3.9: Parâmetros de determinação das concentrações de Cd e Pb ajustados para análise.

Parâmetros de determinação	Cd	Pb
Lâmpada	EDL	EDL
Comprimento de onda	228,8 nm	283,3 nm
Fenda	0,7 nm	0,7 nm
Corrente da lâmpada	230 mA	440 mA
Volume de injeção da amostra	20 µL	20 µL
Volume de injeção de modificador químico	10 µL	10 µL

3.9.1.3 Validação da metodologia para GFAAS

Para a determinação da precisão e exatidão da metodologia empregada GFAAS foram empregados os materiais de referência certificados Marine Sediment MESS-2 e Marine Sediment HISS-1, ambos do National Research Council Canada (NRCC). Os resultados são mostrados nas Tabelas 3.10 e 3.11 e pode-se notar uma boa precisão e exatidão, com desvio padrão relativo (DPR) e erro relativo (ER) inferiores a 7% tanto para o elemento Cd quanto para o Pb.

TABELA 3.10: Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, no material de referência certificado HISS-1 bem como os resultados obtidos na AAN com seus respectivos DPR e ER em %.

Elemento	HISS-1			
	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)
Cd	0,024 $\pm$ 0,009	0,022 $\pm$ 0,001	5,5	6,2
Pb	3,13 $\pm$ 0,4	3,0 $\pm$ 0,1	4,2	2,6

TABELA 3.11: Concentração dos elementos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, no material de referência certificado MESS-2 bem como os resultados obtidos na NAA com seus respectivos DRP e ER em %.

Elemento	MESS-2			
	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	ER (%)
Cd	$0,24 \pm 0,01$	$0,241 \pm 0,005$	2,1	0,5
Pb	$21,9 \pm 1,2$	21 ± 2	12,4	5,6

3.9.1.4 Limite de detecção para GFAAS

O limite de detecção obtido para os elementos Cd e Pb através da análise dos brancos do reagente por GFAAS é mostrado na Tabela 3.12.

TABELA 3.12: Limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtido para os elementos Cd e Pb na GFAAS

Elemento	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	0,0158
Pb	0,8544

3.10 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Esta técnica possui a capacidade para ser empregada a uma grande variedade de aplicações, não somente devido ao grande número de elementos que podem ser determinados rapidamente em níveis traço, mas também devido à grande diversidade de matrizes que podem ser analisadas.

A técnica de Espectrometria Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) utiliza um plasma como fonte de atomização e excitação. O plasma é um gás altamente ionizado, porém eletricamente neutro, que consiste de íons, elétrons e átomos. A energia que mantém um plasma

analítico é derivada de um campo elétrico ou magnético, e não uma “chama”. Vários plasmas operam com argônio puro ou hélio, nos quais uma combustão é impossível. Os plasmas são caracterizados por suas temperaturas, bem como suas densidades eletrônicas e iônicas. A temperatura usualmente encontrada em plasmas de instrumentos analíticos varia de 600 a 8.000 K, podendo chegar a até (Manning e Grow, 1997).

Na técnica de ICP-OES, a amostra é submetida a uma temperatura suficiente para causar não só a dissociação dos átomos, mas também para causar significativa quantidade de excitação por colisão (e ionização) dos átomos da amostra. Uma vez que os átomos ou íons estão em seus estados excitados, eles podem decair para estados energéticos mais baixos, através da emissão radiação e transições de energia. A intensidade da luz emitida em comprimentos de onda específicos é utilizada para determinar as concentrações dos elementos de interesse (Boss e Fredeen, 1997).

As etapas básicas da análise por ICP-OES consistem, resumidamente, em:

- ✓ preparação das amostras - algumas amostras requerem etapas especiais de preparação, incluindo tratamento com ácidos, aquecimento e digestão por micro-ondas;
- ✓ nebulização - nesta etapa a solução contendo a amostra é convertida em aerossol. A maioria das amostras são nebulizadas na forma de aerossol que consiste em uma névoa fina de gotículas que são então levadas ao centro do plasma, pelo fluxo de argônio;
- ✓ dessolvatação/volatilização - nesta etapa o solvente é evaporado e as porções remanescentes de líquidos e sólidos são convertidas em gases;
- ✓ atomização - a fase gasosa é quebrada e ficam disponíveis apenas os átomos. A temperatura do plasma e o ambiente quimicamente inerte são fundamentais neste estágio;
- ✓ excitação/emissão: os átomos ganham energia devido à colisões e emitem luz com comprimentos de onda característicos para cada elemento químico;
- ✓ separação/detecção: a luz separada pela grade de difração é quantitativamente mensurada (Manning e Grow, 1997);

No ICP-OES, a luz emitida pelos átomos e íons excitados no plasma, é medida para obter informações sobre as amostras. Devido às espécies excitadas no plasma emitirem luz em diversos comprimentos de onda, a emissão do plasma é dita como policromática. Esta radiação policromática pode ser separada em comprimentos de onda individuais, para que a emissão de cada espécie excitada seja identificada e a intensidade seja medida sem interferências de emissões de outros comprimentos de onda. A separação da luz de acordo com cada comprimento de onda geralmente é feita utilizando um monocromador, e um sistema detector é utilizado para medir a radiação de cada elemento individualmente, um a um. No caso de se realizar a medida de vários comprimentos de onda de elementos diferentes em uma única vez, é utilizado um policromador.

Além de ser capaz de determinar um grande número de elementos em uma ampla faixa de concentrações, uma grande vantagem da técnica de ICP-OES é que muitos elementos podem ser determinados facilmente em uma mesma corrida analítica. Esta capacidade multielementar decorre do fato de que todos os sinais de emissão necessários para obter informações qualitativas e quantitativas são emitidos a partir do plasma, ao mesmo tempo.

A precisão e exatidão das análises ICP-OES são consideradas suficientes para análises elementares em níveis traço. Mesmo na presença de interferências, modernas técnicas de compensação de sinal são utilizadas para realizar análises com notável precisão (geralmente menor de 1%) (Boss e Fredeen, 1997).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química

4.1.1 Análise granulométrica

Na maioria dos casos apenas a fração fina das argilas são comercializadas para fins estéticos e terapêuticos. No caso da lama negra, ela é utilizada nos pacientes da forma como é obtida após o processo de maturação. Os resultados obtidos para a análise granulométrica das amostras *in natura* e maturada são mostrados na Tabela 4.1. Nota-se que praticamente não há diferença entre a composição granulométrica das formas *in natura* e matura da lama negra, podendo-se concluir que o processo de maturação não acarreta em enriquecimento ou empobrecimento de nenhuma dessas frações.

Pode-se afirmar que a lama negra é constituída por um material silto-argiloso e areia fina. O restante da porcentagem para completar 100% nesta análise deve ser referente à constituintes orgânicos e umidade.

TABELA 4.1: Resultado em, g kg^{-1} , das diferentes frações que compõem a lama negra *in natura* e maturada.

Amostra	Argila	Silte	Areia		
			Total	Grossa	Fina
Lama Negra <i>in natura</i>	233	379	328	64	270
Lama Negra maturada	211	399	326	39	290

4.1.2 Medidas de pH

Os valores obtidos para a medida de pH das lamas *in natura* e maturada são apresentados na Tabela 4.2. Os valores apresentados correspondem à média e desvio padrão e medidas realizadas em cinco alíquotas retiradas das amostras. É possível notar que o pH da lama não apresenta variação significativa antes ou depois da lama ser maturada.

Segundo estudo feito por Lopez-Galindo (2007) em diversas argilas utilizadas com finalidade terapêutica, o pH destas variam entre 7 e 10,5, valor levemente superior ao encontrado na lama negra *in natura* e maturada.

Uma pequena variação no pH pode influenciar na disponibilidade química de um determinado material.

TABELA 4.2: Resultados das medidas de pH (média $\pm$ desvio padrão, n=5) da lama negra *in natura* e maturada.

Amostra	pH
Lama negra <i>in natura</i>	6,8 $\pm$ 0,1
Lama negra maturada	6,88 $\pm$ 0,01

4.1.3 Teor de umidade, matéria orgânica e análise de perda ao fogo

Na lama negra *in natura* os teores de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo variaram de 49 a 51,5%, 11,66 a 11,8% e 1,9 a 2,3%, respectivamente. Para a lama negra maturada os resultados mostraram-se levemente superiores, variando de 54 a 64%, 12 a 20% e 2,7 a 3%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 4.3.

O alto teor de umidade encontrado na lama negra é um indicativo da alta quantidade de partículas finas, visto que estas apresentam grande área superficial e conseqüentemente maior número de sítios de hidratação. No estudo feito por Lopez-Galindo (2007) com vários tipos de diferentes argilas farmacêuticas foi mostrado que o teor de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo varia de 4 a 17%, de 3 a 12,5% e 4 a 34%, respectivamente.

Comparando-se os resultados para a amostra MAT2, cuja lama maturada corresponde à lama *in natura* IN5 que passou pelo processo de maturação, verifica-se que não há diferença entre as porcentagens de perda a 550 e 1000 °C, podendo-se concluir que o processo de maturação não causa alterações significativas nos teores de matéria orgânica e de perda ao fogo.

O alto teor de matéria orgânica observado deve estar relacionado ao ambiente de deposição da lama, um ambiente estuarino com intensa cobertura vegetal.

O teor de perda ao fogo está relacionado às águas intercaladas e de coordenação, de hidroxilas dos argilominerais e hidróxidos, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bem como o alto teor de sulfetos, sulfatos voláteis, e carbonatos existentes nas amostras (Martins et al., 2013). Os baixos teores de perda ao fogo observados indicam que a lama negra deve ser empobrecida em tais componentes.

TABELA 4.3: Teor, em %, de umidade, matéria orgânica e perda ao fogo da lama negra *in natura* e maturada (média $\pm$ desvio padrão, n=5) IN4, IN5, MAT1 e MAT2.

Amostra	Umidade (%)	Matéria orgânica (%)	Perda ao fogo (%)
	105 °C	550 °C	1000 °C
IN4	49 $\pm$ 1	11,8 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,1
MAT1	64 $\pm$ 2	20 $\pm$ 1	2,7 $\pm$ 0,1
IN5	51 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	2,3 $\pm$ 0,3
MAT2	54 $\pm$ 3	12 $\pm$ 2	3 $\pm$ 2

4.1.4 Grau de inchamento de Foster

O teste para determinação do grau de inchamento de Foster foi realizado primeiramente utilizando-se hexano como meio dispersante. Neste teste não foi possível observar nenhuma quantidade de amostra dispersa tanto no teste sem agitação quanto no teste com agitação, conforme mostrado na Figura 4.1. De

acordo com o critério proposto pelo LMPSol/EPUSP o resultado do teste para a lama negra é de não-inchamento, indicando caráter organofóbico das amostras.

FIGURA 4.1: Inchamento sem agitação (a) e com agitação (b) da lama negra *in natura* e maturada no hexano na seguinte ordem da esquerda para a direita: amostra de lama *in natura* amostra de lama maturada.

Foram realizados então os ensaios utilizando-se como agente dispersante água (solvente polar) e álcool etílico (solvente de polaridade intermediária). Os resultados obtidos para estes testes são mostrados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

Após as primeiras 24 horas (inchamento sem agitação), não foi possível notar inchamento nestes meios, conforme Figura 4.2.

FIGURA 4.2: Resultado do inchamento sem agitação das amostras de lama negra *in natura* e maturada após 24 horas: (a) e (b) amostras de lama *in natura* e (c) amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama *in natura* e (f) amostra de lama maturada em álcool.

Na Figura 4.3 é mostrada a dispersão da lama negra nos solventes duas horas após a agitação. É possível notar que em água, tanto a lama negra *in natura* como a maturada continuam dispersas enquanto que no álcool etílico há uma interação menor.

Na Figura 4.4 é mostrado o resultado obtido 24 horas após a agitação. É possível notar que em água a lama negra *in natura* sofreu inchamento entre 25 e 30 mL enquanto a maturada inchou entre 15 e 20 mL, de acordo com o critério proposto pelo LMPSol/EPUSP o resultado do teste para a lama negra em água é de alto inchamento para ambas as amostras, confirmando o caráter hidrofílico da lama observado através do teste com hexano.

É possível notar que o álcool etílico ficou levemente turvo, tanto para lama negra *in natura* como para a maturada. Provavelmente devido a existência de uma pequena quantidade de material coloidal disperso neste meio.

FIGURA 4.3: Resultado do inchamento duas horas após agitação das amostras de lama negra *in natura* e maturada: (a) e (b) amostras de lama *in natura* e (c) amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama *in natura* e (f) amostra de lama maturada em álcool.

FIGURA 4.4: Resultado do inchamento 24 horas após a agitação da lama negra *in natura* e maturada: (a) e (b) amostras de lama *in natura* e (c) amostra de lama maturada em água, (d) e (e) amostras de lama *in natura* e (f) amostra de lama maturada em álcool.

4.2 Difração de raios-X

Na Figura 4.5 é mostrado o difratograma obtido para as amostras totais de lama negra *in natura* e maturada, ou seja, sem separação das frações granulométricas. Pode-se verificar pelo resultado obtido que não há diferença

significativa na composição mineralógica das amostras de lama *in natura* e a lama marutada e observa-se ainda que o componente majoritário da lama é o silício na forma de quartzo. Uma vez que a análise granulométrica indicou que as frações silto-argilosa e areia fina são os principais constituintes da lama e sabendo-se que ela é rica em matéria orgânica pode-se concluir que o pelóide obtido pelo processo de maturação é constituído basicamente de quartzo finamente dividido envolto em matéria orgânica.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são mostrados os difratogramas das amostras de lama negra *in natura* e maturada para as quais foi separada a fração silto-argilosa, inferior a 75 µm. Nestas amostras ainda pode-se notar que o quartzo é o mineral predominante na constituição das lamas. Comparando-se as lamas *in natura* e maturada observa-se agora o aparecimento dos minerais halita e gipso na lama maturada, provavelmente devido a processos de interação com a água do mar durante a maturação. O primeiro, provavelmente devido a precipitação do cloreto de sódio da água do mar nos cochos durante a maturação da lama e o segundo, provavelmente devido à oxidação de sulfetos e formação de sulfatos. Está hipótese é corroborada pelo resultado obtido na análise de fluorescência de raios X, que será discutida adiante.

FIGURA 4.5: Difratoograma das amostras totais de lama negra *in natura* (em vermelho) e maturada (em preto). Em 1 é mostrado o pico referente à ilita, em 2, ao quartzo e em 3, ao feldspato.

FIGURA 4.6: Difratoograma da fração inferior a 75 µm da lama negra *in natura*.

FIGURA 4.7: Difratoograma da fração inferior a 75 µm da lama negra maturada.

4.3 Fluorescência de raios-X

A composição química das argilas naturais utilizadas em fármacos e cosméticos é muito variável e está, sobretudo, relacionada com o contexto geológico dos diferentes depósitos e minerais minoritários, frequentemente associados, que nem sempre são facilmente detectáveis e cujo pequeno tamanho faz com que a sua separação seja difícil (Lopez-Galindo, 2007).

Na Tabela 4.4 são mostrados os resultados obtidos por FRX para duas alíquotas de amostras de lama negra *in natura* e duas alíquotas de amostras maturadas.

Segundo Lopez-Galindo (2007) a concentração típica de argilominerais em alumínio, ferro e cálcio varia de 0,60 a 39,5%, 0,1 a 3,6%, 1,6 a 1,9%, respectivamente. Nas amostras deste estudo a concentração de alumínio está dentro da faixa citada, no entanto, a lama negra pode ser caracterizada por possuir concentrações mais altas de ferro e mais baixas de cálcio. Este último em concordância com a análise de perda ao fogo que indicou ser baixa a presença de carbonato nas amostras.

Estudos realizados em diferentes argilas de aplicação farmacêutica como os de Abdel-Motelib et al., (2011) em bentonita do norte do Egito, Iborra et al., (2006) em bentonitas da Patagônia, Veniale et al., (2004) sobre o processo de maturação de lamas utilizadas em peloterapia e Karakaya et al., (2010) em lamas termais, utilizadas em diferentes spas na Turquia mostram resultados

semelhantes aos da lama negra quanto à composição química dos elementos maiores. No entanto, comprando-se a lama negra de Peruíbe com as argilas dos estudos citados, verifica-se que esta tende a ser empobrecida em cálcio.

Comparando-se os resultados obtidos pode-se observar que alguns elementos sofrem uma pequena variação entre as amostras *in natura* e maturada. Os elementos Fe, K, Cl, Mg, Ti, Ca e P são enriquecidos na lama maturada em relação à lama *in natura*. Este enriquecimento provavelmente ocorre em função de precipitados que se formam pela adição de água do mar à lama.

Os teores de enxofre nas amostras IN5 e MAT2, no entanto, não se alteram. Os resultados de FRX são reportados como óxidos dos elementos, no entanto, esta não representa a verdadeira especiação dos mesmos na amostra. Portanto, estas análises sugerem que a hipótese levantada sobre a oxidação do sulfeto pela adição da água do mar e consequente formação do gypso que aparece no difratograma da amostra maturada (Figura 4.6) deve estar correta. Da mesma forma, o fato das amostras maturadas apresentarem o dobro de cloreto que as amostras *in natura* indica que a formação da halita (Figura 4.7) também deve ser devida a adição da água do mar.

4.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Conforme os autores que serão citados abaixo, a CTC pode ser de caráter primordial quanto a interação da argila com o ser humano em tratamentos terapêuticos. Os resultados de CTC obtidos neste trabalho estão na Tabela 4.5.

Cara et al, (2000) encontrou valores em bentonitas utilizadas em peloterapia que variaram entre 30 e 120 meq/100g e concluiu que alto teor de areia reduz a aderência na pele, bem como grau de inchamento e troca catiônica. O alto valor de CTC permite que a lama tenha uma interação maior com elementos traço, que é essencial para um bom resultado em tratamentos terapêuticos envolvendo argilas.

TABELA 4.4: Composição química (%) obtida através da FRX da lama negra *in natura* e maturada.

Composto (%)	Lama negra <i>in natura</i>	Lama negra maturada	Lama Negra <i>in natura</i>	Lama Negra maturada
	IN4	MAT1	IN5	MAT2
SiO ₂	55 ± 1	39 ± 1	63 ± 1	56 ± 1
Al ₂ O ₃	12 ± 4	10,1 ± 0,3	18 ± 1	16 ± 1
Fe ₂ O ₃	5,2 ± 0,3	8,6 ± 0,1	4,2 ± 0,4	7,6 ± 0,7
SO ₃	4,9 ± 0,2	7,1 ± 0,4	4,7±0,5	4,5 ± 0,5
K ₂ O	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,7 ± 0,3
Cl	2,0 ± 0,1	4,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Na ₂ O	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	4,1 ± 0,4	4,6 ± 0,5
MgO	0,7 ± 0,3	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1
TiO ₂	0,7 ± 0,3	1,0 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
CaO	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,4	0,320 ± 0,005	0,65 ± 0,05
P ₂ O ₅	0,06 ± 0,03	0,09 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,12 ± 0,05
MnO	0,05 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Perda ao fogo	1,87	2,68	2,31	3,18

TABELA 4.5: Resultados obtidos da CTC para lama negra *in natura* e maturada (média ± desvio padrão, n=5).

Amostra	CTC meq/100g
IN4	33 ± 1
MAT1	29,7 ± 0,1
IN5	29 ± 3
MAT2	26 ± 1

Para a medicina estética, a geoterapia e a peloterapia argilas com alta capacidade de troca catiônica são utilizadas tanto como princípios ativos quanto como excipientes. A geoterapia é muito utilizada para tratamentos faciais para tratar de cravos, espinhas, seborreia, etc.

Essas aplicações citadas são comumente baseadas na alta CTC e grau inchamento, boa capacidade de hidratação e plasticidade estrutural das argilas (Choy, 2007).

Iborra et al. (2006) fizeram um estudo no qual caracterizaram bentonitas utilizadas para fins farmacêuticos com resultados de CTC que variaram entre 45,26 e 88,51 meq/100g, e segundo estes autores, são valores altos que contribuem positivamente para uso desta argila como excipiente farmacêutico.

Abdel-Motelib et al. (2011) estudaram bentonitas do norte do deserto do Egito e encontraram valores de CTC que variam entre 76 e 90 meq/100g, considerando este alto valor como adequado para uso com finalidades farmacêuticas.

Karakaya et al, (2010) trabalharam com lamas termais da Turquia e encontraram valores entre 2 e 22 meq/100g em caulinitas, 7 e 10 meq/100g em ilitas e altos valores em esmectitas, que variaram entre 80 e 150 meq/100g. Os autores justificam esse alto valor dizendo que essas propriedades estão relacionadas com os espaços entre camadas geralmente ocupados por cátions trocáveis hidratados.

Os resultados encontrados nas amostras de lama negra mostram levemente superiores as caulinitas e inferiores ou equivalentes as bentonitas e ilitas.

4.5 Resultado das análises elementares

4.5.1 Resultados das concentrações elementares nas amostras totais

A determinação das concentrações elementares nas amostras em seu estado bruto foi feita através da análise por ativação neutrônica instrumental e espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite.

Os resultados obtidos da lama negra de Peruíbe *in natura* e maturada juntamente com os valores da Crosta Continental Superior (CCS) são mostrados na Tabela 4.6. Pode-se observar que as lamas *in natura* e maturada não apresentam diferenças significativas em suas concentrações e somente algumas

pequenas variações podem ser observadas, indicando que não há diferenças químicas significativas entre elas.

Os resultados das análises mostram que na lama negra *in natura* os elementos As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, V, Yb, Zn, e Zr apresentaram coeficiente de variação em torno de 30%, e os elementos Hf, K, Se, e Ti apresentaram coeficiente de variação entre 50 e 80%. Já para a lama negra maturada, os resultados apresentaram coeficiente de variação em torno de 30% para quase todos os elementos, exceto Ca, Mg, K, Se, Ti e Zr que foram os que apresentaram os maiores coeficientes de variação, de 40% a 101%.

Alguns elementos que apresentaram grande variação nas amostras também apresentaram grande variação nos resultados obtidos através da análise dos materiais de referencia certificados, como Ca e K, que apresentaram variação de 25 e 33%, respectivamente. Já para os demais, não houve grande variação nos materiais de referencia certificados, indicando que a variação observada é devida a apenas à variabilidade das amostras.

Os elementos As, Sb e Ba são considerados potencialmente tóxicos enquanto que Rb, Cr, Zr e os elementos terras raras podem ser considerados perigosos (Waheed et al., 2012). Entretanto, não há regulamentação para esses elementos em argilas utilizadas para fins terapêuticos. De acordo com a regulamentação europeia, elementos como As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Te e Ti devem estar ausentes em cosméticos devido as suas respectivas toxicidades (Mascolo et al., 2004) e portanto é importante que as concentrações desses elementos sejam conhecidas em lamas utilizadas com propósito medicinal (Vreca e Dolenec, 2005).

O arsênio está onipresente em nosso meio ambiente e é muito perigoso em grandes quantidades e declarado cancerígeno para os seres humanos pela International Agency for Research on Cancer (IARC) em 1980. A exposição excessiva ao arsênio pode acarretar em graves problemas de saúde, tais como vários tipos de câncer, doenças cardiovasculares, diabetes e distúrbios neurológicos (Waheed et al., 2012).

A concentração de arsênio na lama negra *in natura* e maturada determinada nesse trabalho variou de 5,5 a 17 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 7,1 a 12,1 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, sendo aproximadamente três vezes maior do que aquela

encontrada na Multani Mitti (MM), uma argila usada para geofagia no Paquistão, que apresenta uma concentração média de $2,46 \mu\text{g g}^{-1}$ (Waheed et al., 2012) e cerca de 4 vezes maior do que na CCS.

Mascolo et al., (1999) fizeram um estudo quantificando elementos tóxicos em algumas argilas utilizadas em tratamentos terapêuticos e, comparando seus resultados com os obtidos neste trabalho é possível notar que para aquelas amostras, em geral, as concentrações de Co, Cr, La, e Rb são ligeiramente mais elevadas, enquanto os valores para Ba, Zn e Br são ligeiramente menores do que o encontrados na lama negra. Para os elementos Ce, Cs, Eu, Hf, Lu, Nd, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, U, Th, Yb e Zr os resultados foram muito semelhantes.

A concentração de bromo na lama negra *in natura* e maturada variou de 66 a $70 \mu\text{g g}^{-1}$ e 81,1 a $136,51 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, sendo um valor consideravelmente maior do que o das esmectitas usadas em farmácia e cosméticos no Brasil, que variam de 0,5 a $3,33 \mu\text{g g}^{-1}$ (Silva et al., 2011) e na CCS que é de $2,1 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, segundo a literatura, o bromo só causa danos em pessoas quando inalado ou ingerido (Tavares et al., 2004; Waheed et al., 2012;), desta forma, a alta concentração deste elemento na lama negra pode não ser um problema.

O estudo dos elementos terras raras é importante para interpretação de vários processos geoquímicos e pode ser utilizado na avaliação dos riscos de contaminação do meio ambiente pela atividade humana. Os elementos terras raras são geralmente divididos em dois grupos: “terras raras leves”, que é representado por La, Ce, Nd, Sm e Eu, e de “terras raras pesado”, que incluem Tb, Yb e Lu (Vreca e Dolenc, 2005). Pode-se observar pelos resultados obtidos que o somatório dos elementos terras raras leves variou de 109 a $161 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto o somatório dos terras raras pesados variou de 1,86 a $2,87 \mu\text{g g}^{-1}$ para a lama negra *in natura*. A lama negra maturada segue praticamente sem variação quando comparada à lama negra *in natura*, com seus respectivos somatórios variando de 102 a $164 \mu\text{g g}^{-1}$ para os terras raras leves e 1,98 a $3,19 \mu\text{g g}^{-1}$ para os terras raras pesados.

Comparando as nove amostras *in natura* e as dez maturadas com os valores da CCS é possível notar que os elementos terras raras seguem praticamente a mesma ordem de magnitude e que suas variações são

praticamente as mesmas com seu somatório igual a $125,38 \mu\text{g g}^{-1}$ para os terras raras leves e $3,22 \mu\text{g g}^{-1}$ para os terras raras pesados.

TABELA 4.6: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ou %, das amostras totais de lama negra *in natura* e maturada obtidas por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (Cd e Pb) e análise por a ativação neutrônica instrumental. A incerteza associada à concentração de Cd e Pb corresponde ao desvio padrão e a incerteza associada aos demais elementos corresponde a propagação de erros.

	As	Ba	Br	Ca (%)	Cd	Ce
IN1	$7,3 \pm 0,7$	357 ± 20	$95,7 \pm 0,6$	$0,44 \pm 0,06$	$0,33 \pm 0,01$	63 ± 3
IN2	$5,5 \pm 0,6$	212 ± 13	$66,3 \pm 0,4$	$0,32 \pm 0,05$	$0,0302 \pm 0,0002$	39 ± 2
IN3	$12,2 \pm 1,1$	432 ± 24	$169,8 \pm 1$	$0,61 \pm 0,09$	$0,0334 \pm 0,0023$	76 ± 4
IN4	$9,6 \pm 0,4$	335 ± 88	$97,6 \pm 0,6$	$0,36 \pm 0,03$	$0,0031 \pm 0,0056$	53 ± 2
IN5	$7,8 \pm 0,4$	338 ± 90	$92,1 \pm 0,6$	$0,32 \pm 0,03$	$0,015 \pm 0,004$	50 ± 2
IN6	$17,1 \pm 1,2$	621 ± 104		$0,83 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,02$	89 ± 4
IN7	$13,5 \pm 1$	540 ± 83		$0,79 \pm 0,08$	$0,319 \pm 0,005$	78 ± 4
IN8	$16,7 \pm 1,2$	550 ± 91		$0,82 \pm 0,08$	$0,29 \pm 0,006$	84 ± 4
IN9	$8,6 \pm 0,7$	721 ± 121		$0,58 \pm 0,06$	$0,0253 \pm 0,0007$	53 ± 2
MAT1	$7,6 \pm 0,4$	427 ± 113	$136,3 \pm 0,8$	$0,4 \pm 0,04$	$0,021 \pm 0,006$	49 ± 2
MAT2	$7,1 \pm 0,3$	363 ± 96	$127,1 \pm 0,6$	$0,36 \pm 0,04$	$0,034 \pm 0,001$	52 ± 2
MAT3	$10 \pm 0,9$	297 ± 19	$88,1 \pm 0,5$	$0,52 \pm 0,07$	$0,007 \pm 0,004$	56 ± 3
MAT4	$11,7 \pm 0,9$	459 ± 77		$0,58 \pm 0,06$	$0,039 \pm 0,0006$	76 ± 4
MAT5	$12,2 \pm 0,9$	476 ± 81		$0,37 \pm 0,1$	$0,268 \pm 0,008$	82 ± 4
MAT6	$10,9 \pm 0,8$	429 ± 67		$0,6 \pm 0,06$	$0,273 \pm 0,006$	67 ± 3
MAT7	$10,3 \pm 0,5$	384 ± 51	$162,6 \pm 1,2$	$0,78 \pm 0,11$	$0,046 \pm 0$	68 ± 2
MAT8	$10,7 \pm 0,5$	409 ± 53	$110,3 \pm 0,9$	$0,89 \pm 0,12$	$0,49 \pm 0,03$	67 ± 2
MAT9	$11 \pm 0,6$	353 ± 39	$172,1 \pm 1,3$	$0,85 \pm 0,12$	$0,04108 \pm 0,000002$	71 ± 2
MAT10	$10,2 \pm 0,5$	345 ± 49	$162,7 \pm 1,2$	$0,14 \pm 0,04$	$0,061 \pm 0,003$	75 ± 2
CCS	1,5	550	2,1	3	0,1	64

TABELA 4.6: Continuação.

	Co	Cr	Cs	Eu	Fe (%)	Hf
IN1	8,7 ± 0,7	51 ± 3	4,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1	3,05 ± 0,03	4,5 ± 0,1
IN2	5,4 ± 0,4	32 ± 2	2,8 ± 0,2	0,75 ± 0,07	1,85 ± 0,02	2,7 ± 0,1
IN3	10,1 ± 0,7	62 ± 4	4,8 ± 0,3	1,4 ± 0,1	3,54 ± 0,03	4,4 ± 0,1
IN4	8,1 ± 0,1	52 ± 1	3,8 ± 0,2	0,96 ± 0,02	2,63 ± 0,02	2,2 ± 0
IN5	7,8 ± 0,1	49 ± 1	3,3 ± 0,2	0,9 ± 0,02	2,52 ± 0,02	3,4 ± 0
IN6	15 ± 0,3	90 ± 5	8 ± 0,9	1,56 ± 0,09	4,5 ± 0,05	5,6 ± 0,1
IN7	11,8 ± 0,3	82 ± 5	5,7 ± 0,7	1,23 ± 0,07	3,87 ± 0,05	7,6 ± 0,2
IN8	12,2 ± 0,3	83 ± 5	6,7 ± 0,7	1,28 ± 0,07	4,49 ± 0,05	14,3 ± 0,3
IN9	5,4 ± 0,1	67 ± 4	5,1 ± 0,6	0,82 ± 0,05	2,41 ± 0,03	13,1 ± 0,3
MAT1	7,5 ± 0,1	50 ± 1	3,6 ± 0,2	0,89 ± 0,02	2,56 ± 0,02	3,3 ± 0
MAT2	8 ± 0,1	51 ± 1	3,6 ± 0,2	0,89 ± 0,02	2,68 ± 0,02	3,2 ± 0
MAT3	7,7 ± 0,6	47 ± 3	3,6 ± 0,2	1,14 ± 0,11	3,06 ± 0,03	3,9 ± 0,1
MAT4	12,5 ± 0,3	72 ± 4	6,2 ± 0,7	1,15 ± 0,07	3,73 ± 0,05	4,9 ± 0,1
MAT5	12,7 ± 0,3	83 ± 5	6,9 ± 0,8	1,36 ± 0,08	3,99 ± 0,05	6,1 ± 0,1
MAT6	6,8 ± 0,2	71 ± 4	6 ± 0,7	1,14 ± 0,07	3,34 ± 0,04	4,4 ± 0,1
MAT7	10,2 ± 0,1	72 ± 3	4,6 ± 0,2	1,28 ± 0,05	3,22 ± 0,06	5 ± 0,1
MAT8	9,4 ± 0,2	81 ± 3	4,3 ± 0,2	1,36 ± 0,03	3,53 ± 0,04	6,5 ± 0,1
MAT9	11,1 ± 0,2	74 ± 3	5,2 ± 0,3	1,49 ± 0,03	3,64 ± 0,04	5,2 ± 0,1
MAT10	12,2 ± 0,2	81 ± 3	5,4 ± 0,3	1,51 ± 0,03	3,81 ± 0,04	5,6 ± 0,1
CCS	10	35	3,7	0,88	3,5	5,8

TABELA 4.6: Continuação.

	K (%)	La	Lu	Mg (%)	Mn	Na (%)
IN1		31 ± 1	0,27 ± 0,02	0,8 ± 0,2	309 ± 5	1,52 ± 0,04
IN2		19,8 ± 0,9	0,16 ± 0,01	1,4 ± 0,2	83 ± 1	1,07 ± 0,03
IN3		37 ± 2	0,29 ± 0,02	1,1 ± 0,3	312 ± 6	2,42 ± 0,07
IN4		27 ± 0,5	0,26 ± 0,01	0,5 ± 0,1	314 ± 6	1,66 ± 0,03
IN5	0,7 ± 0,3	24,6 ± 0,4	0,22 ± 0,01	1,7 ± 0,2	504 ± 9	1,57 ± 0,03
IN6	0,5 ± 0,5	42 ± 1	0,33 ± 0,03	2,8 ± 0,6	294 ± 5	1,83 ± 0,05
IN7	1,8 ± 1	38 ± 1	0,31 ± 0,03	3 ± 0,4	322 ± 5	1,63 ± 0,05
IN8	3,8 ± 1,9	42 ± 1	0,35 ± 0,03	2,3 ± 0,2	215 ± 5	1,7 ± 0,05
IN9	3,8 ± 1,9	26,8 ± 0,7	0,25 ± 0,02	1,6 ± 0,2	132 ± 4	1,84 ± 0,05
MAT1	1,1 ± 0,4	25 ± 0,4	0,22 ± 0,01		360 ± 8	2,68 ± 0,05
MAT2	0,8 ± 0,2	22,9 ± 0,4	0,21 ± 0,01	1,6 ± 0,2	254 ± 4	2,13 ± 0,04
MAT3		30 ± 1	0,23 ± 0,01	1,8 ± 0,2	285 ± 5	1,45 ± 0,04
MAT4	1,3 ± 0,7	36 ± 1	0,28 ± 0,02	2,7 ± 0,5	262 ± 4	2,44 ± 0,07
MAT5	0,7 ± 0,4	40 ± 1	0,31 ± 0,03	2,4 ± 0,5	233 ± 4	2,96 ± 0,09
MAT6	2,2 ± 1,3	32,2 ± 0,9	0,24 ± 0,02	3,3 ± 0,8	252 ± 4	4,51 ± 0,13
MAT7	0,9 ± 0,5	35,1 ± 0,9	0,26 ± 0,03	2,2 ± 0,2	247 ± 5	2,53 ± 0,04
MAT8	1,3 ± 0,5	34,2 ± 0,6	0,34 ± 0,03	1,8 ± 0,4	268 ± 5	1,79 ± 0,03
MAT9		35,5 ± 0,6	0,32 ± 0,03	3 ± 0,4	249 ± 5	2,68 ± 0,04
MAT10	0,3 ± 0,6	38,2 ± 0,7	0,32 ± 0,03	1,8 ± 0,4	214 ± 5	2,48 ± 0,04
CCS	2,8	30	0,38	1,3	600	2,89

TABELA 4.6: Continuação.

	Nd	Pb	Rb	Sb	Sc	Se
IN1	22 ± 3	21,45 ± 0,004	67 ± 3	0,4 ± 0,07	11,8 ± 0,5	1,6 ± 0,5
IN2	17 ± 3	14 ± 1	44 ± 2	0,41 ± 0,06	7,4 ± 0,3	1,2 ± 0,4
IN3	31 ± 5	13,65 ± 0,06	82 ± 4	0,81 ± 0,1	13,5 ± 0,6	
IN4	31 ± 3	20,2 ± 0,9	59 ± 2	1,01 ± 0,04	8,9 ± 0,04	0,17 ± 0,04
IN5	23 ± 2	25,05 ± 0,04	13 ± 1	1,1 ± 0,1	8,53 ± 0,04	
IN6	41 ± 2	17,77 ± 0,04	106 ± 5	0,54 ± 0,1	16,3 ± 0,1	
IN7	37 ± 1	20,74 ± 0,03	80 ± 4	0,5 ± 0,09	12,6 ± 0,1	
IN8	40 ± 3	20,51 ± 0,05	98 ± 5	0,6 ± 0,1	13,3 ± 0,1	1 ± 0,4
IN9	24 ± 2	16,08 ± 0,01	88 ± 4	0,6 ± 0,1	9,23 ± 0,09	0,2 ± 0,2
MAT1	24 ± 2	12,37 ± 0,02	56 ± 2		8,44 ± 0,04	
MAT2	22 ± 2	23,2 ± 0,2	64 ± 2	0,9 ± 0,1	8,88 ± 0,04	0,13 ± 0,05
MAT3	28 ± 4	30,8 ± 0,2	64 ± 3	0,65 ± 0,06	10,6 ± 0,4	1,9 ± 0,3
MAT4	34 ± 1	26,9 ± 0,8	72 ± 4	0,49 ± 0,1	13,4 ± 0,1	
MAT5	35 ± 1	22,5 ± 0,4	89 ± 4	0,5 ± 0,1	14 ± 0,1	
MAT6	30 ± 1	14,03 ± 0,02	74 ± 4	0,5 ± 0,1	11,7 ± 0,1	
MAT7	51 ± 12	13,8 ± 0,2	41 ± 2	0,8 ± 0,1	11,29 ± 0,07	2 ± 5
MAT8	30 ± 1	20,1 ± 0,1	76 ± 3	0,7 ± 0,1	11,74 ± 0,07	
MAT9	45 ± 10	21,2 ± 0,2	82 ± 4	0,8 ± 0,1	12,57 ± 0,07	
MAT10	39 ± 11	16,5 ± 0,1	79 ± 3	1,1 ± 0,2	13,09 ± 0,08	
CCS	26	20	110	0,2	14	0,05

TABELA 4.6: Continuação.

	Sm	Ta	Tb	Th	Ti	U
IN1	4,9 ± 0,3	0,78 ± 0,06	0,6 ± 0,09	8,4 ± 0,8		2,4 ± 0,2
IN2	3,1 ± 0,2	0,53 ± 0,04	0,3 ± 0,03	5,1 ± 0,5	2608 ± 421	1,6 ± 0,1
IN3	5,9 ± 0,3	0,76 ± 0,07	0,56 ± 0,09	9,7 ± 1	1722 ± 403	3,4 ± 0,2
IN4	4,3 ± 0,2	0,55 ± 0,03	0,63 ± 0,02	8,4 ± 0,4	3846 ± 573	2,5 ± 0,1
IN5	3,9 ± 0,2	0,46 ± 0,04	0,42 ± 0,04	7,6 ± 0,4	4813 ± 786	2,8 ± 0,1
IN6	6,7 ± 0,5	1 ± 0,1	0,61 ± 0,13	13 ± 1	6178 ± 961	5,2 ± 0,3
IN7	6 ± 0,5	0,91 ± 0,09	0,66 ± 0,12	12 ± 1	582 ± 77	4,4 ± 0,3
IN8	6,1 ± 0,5	0,99 ± 0,1	0,62 ± 0,07	13 ± 1	520 ± 107	5,9 ± 0,4
IN9	4,1 ± 0,3	0,99 ± 0,09	0,47 ± 0,11	8,9 ± 0,7	628 ± 38	5 ± 0,3
MAT1	3,8 ± 0,2	0,54 ± 0,05	0,48 ± 0,04	7,3 ± 0,4	2950 ± 616	2,3 ± 0,2
MAT2	3,6 ± 0,1	0,61 ± 0,05	0,43 ± 0,04	7,5 ± 0,4	1181 ± 406	2,4 ± 0,1
MAT3	5 ± 0,3	0,74 ± 0,05	0,47 ± 0,06	7,5 ± 0,7	344 ± 58	3,4 ± 0,2
MAT4	5,5 ± 0,4	0,88 ± 0,05	0,59 ± 0,08	10,1 ± 0,9	3230 ± 738	4 ± 0,3
MAT5	6,2 ± 0,5	0,84 ± 0,09	0,7 ± 0,1	11,2 ± 0,9	5392 ± 743	4,5 ± 0,3
MAT6	5 ± 0,4	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	9,2 ± 0,8	4559 ± 866	4 ± 0,3
MAT7	5,7 ± 0,2	0,67 ± 0,04	0,67 ± 0,09	10,4 ± 0,6	427 ± 32	3,2 ± 0,2
MAT8	5,6 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,3 ± 0,2	9,7 ± 0,5	469 ± 74	4,8 ± 0,3
MAT9	5,9 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,8 ± 0,1	10 ± 0,6	309 ± 49	3,5 ± 0,3
MAT10	6,2 ± 0,2	0,93 ± 0,07	0,4 ± 0,1	10,9 ± 0,6	378 ± 80	3,5 ± 0,3
CCS	4,5	2,2	0,64	11	3000	2,8

TABELA 4.6: Continuação.

	V	Yb	Zn	Zr
IN1	38 ± 5	1,5 ± 0,2	82 ± 3	208 ± 19
IN2	41 ± 5	1 ± 0,1	37 ± 2	
IN3		1,7 ± 0,2	92 ± 4	216 ± 26
IN4	82 ± 8	1,6 ± 0,1	91 ± 3	171 ± 9
IN5	77 ± 5	1,2 ± 0,1	154 ± 6	100 ± 17
IN6	107 ± 13	2,1 ± 0,3	80 ± 4	350 ± 40
IN7	88 ± 9	2 ± 0,3	75 ± 4	389 ± 43
IN8	81 ± 5	1,9 ± 0,3	71 ± 4	407 ± 116
IN9	55 ± 5	1,6 ± 0,3	43 ± 2	548 ± 45
MAT1	50 ± 9	1,3 ± 0,1	87 ± 3	132 ± 25
MAT2	33 ± 6	1,3 ± 0,1	95 ± 4	142 ± 18
MAT3		1,3 ± 0,2	74 ± 3	192 ± 17
MAT4	102 ± 13	1,8 ± 0,3	71 ± 4	240 ± 20
MAT5	54 ± 6	1,7 ± 0,3	78 ± 4	388 ± 31
MAT6	86 ± 11	1,7 ± 0,3	67 ± 4	243 ± 36
MAT7	69 ± 7	1,4 ± 0,1	96 ± 5	251 ± 108
MAT8	71 ± 7	2,1 ± 0,1	92 ± 5	301 ± 112
MAT9	94 ± 8	2,1 ± 0,2	123 ± 6	309 ± 43
MAT10	72 ± 18	1,8 ± 0,1	129 ± 6	467 ± 87
CCS	60	2,2	71	190

4.5.2 Normalização

A variabilidade dos elementos traço em sedimentos pode ser natural ou influenciada em alguma extensão por atividades antrópicas. Uma vez que os elementos destas fontes se acumulam normalmente em conjunto, principalmente na fração fina do sedimento, a verificação de ocorrência de enriquecimento primeiramente requer uma compensação ou normalização para o tamanho dos grãos e efeitos mineralógicos de sedimentos textural e estruturalmente diferentes.

A normalização para o tamanho dos grãos é geralmente empregada para a determinação e quantificação de concentrações anômalas de elementos, uma vez que esta geralmente aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos. Contudo, a correção granulométrica, apenas, não é suficiente, uma vez que este não é o único fator que controla a concentração de metais no sedimento, devendo levar em consideração os componentes minerais principais e secundários, bem como fatores físico-químicos. Para contornar este problema, emprega-se uma correção geoquímica. Esta técnica consiste em estabelecer uma relação matemática entre a concentração de um elemento *i* e a concentração de um elemento conservativo, que representa uma certa fração mineral do sedimento (Silva, 2004).

Elementos de origem natural que são estruturalmente combinados com uma ou mais fases minerais associadas podem ser considerados conservativos. Vários elementos conservativos têm sido usados com propósito de normalização: Al (Hirst, 1962a; Bruland et al., 1974; Bertine & Goldberg, 1977; Din, 1992; Sharma et al., 1994; Carral, et al., 1995), Li (Loring, 1990; Siqueira & Braga, 2001), Cs (Ackerman, 1980), Sc (Ackerman, 1980; Grousset et al., 1995, Silva, 2002), Fe (Piper, 1971; Blomqvist et al., 1992; Herut et al., 1993) e carbono orgânico (Horowitz, 1991).

A decisão quanto ao elemento conservativo mais apropriado para cada região deve ser feita após cuidadoso exame das condições geológicas prevalecentes. O Al tem sido o elemento mais amplamente utilizado para normalização uma vez que ele é um constituinte maior dos aluminossilicatos com a qual a maior parte dos elementos traços se associa. Contudo, também existem restrições ao seu uso (Silva, 2004; Vreca e Dolenc, 2005).

A principal hipótese para aplicação da normalização geoquímica com um elemento conservativo é a existência de uma relação linear entre o

normalizador e os outros elementos. Tal relação sugere que nos sedimentos naturais da área a concentração do elemento irá variar proporcionalmente à concentração do normalizador.

Também deve haver uma correlação linear entre a concentração do normalizador e a porcentagem de fração fina contida na amostra. Tal relação deve permitir o uso da concentração do normalizador como um indicador da variabilidade granulométrica do sedimento.

Outros métodos de normalização empregados baseiam-se na utilização da concentração elementar de folhelhos de rocha sedimentar, valores médios da crosta continental superior (Taylor & McLennan, 1985). A normalização com folhelhos elimina as variações naturais das concentrações absolutas, possibilitando uma melhor visualização de como a concentração de um dado elemento varia com relação a outro e vários folhelhos padrões são empregados para este fim (Silva, 2004).

Uma abordagem mais complexa para a normalização dos dados geoquímicos com um elemento de referência, e mais frequentemente usada em investigações de sedimentos contaminados é o fator de enriquecimento (FE). A suposição é que o elemento de referência utilizado represente uma fração mineral do sedimento. O elemento de referência deve, portanto, ser um componente importante de um ou mais fases minerais e refletir a sua variabilidade granular no sedimento (Vreca e Dolenc, 2005).

Para avaliar o padrão de distribuição dos elementos nas argilas analisadas neste trabalho foi utilizada a concentração de Sc da Crosta Continental Superior (CCS) (Taylor e McLennan, 1985) a fórmula utilizada para o cálculo (Vreca e Dolenc, 2005) do FE foi a seguinte:

$$FE = \frac{(X/Y)_{amostra}}{(X/Y)_{CCS}}$$

Equação 4.1

Sendo que:

FE: Fator de enriquecimento;

X: Concentração do elemento de interesse;

Y: Concentração do Sc;

O resultado é mostrado nas Figuras 4.8 a b, e c. Pode-se verificar que os elementos Cd, Cr e Mn são enriquecidos da ordem de 2 a 5 vezes a CCS (Fig 4.8 a), os elementos As, Br, Sb são enriquecidos em até 12 vezes a CCS (fig 4.8 b) enquanto que Se e Br são enriquecidos em até aproximadamente 100 vezes em relação à CCS (fig 4.8 c). Por outro lado, os elementos Ca, Rb e Ta são empobrecidos e os demais elementos apresentam a mesma ordem de grandeza da CCS, tanto nas amostras de lama *in natura* quanto nas maturadas.

FIGURA 4.8a: Fator de enriquecimento obtido para as amostras de lama negra *in natura* e maturada.

FIGURA 4.8 b e c: Fator de enriquecimento obtido para as amostras de lama negra *in natura* e maturada.

4.6 Análise estatística dos resultados obtidos por INAA e GFAAS

Foram calculados os coeficientes de correlação para a concentração dos elementos determinados pelas técnicas analíticas utilizadas neste trabalho, INAA e GFAAS, nas amostras de lama negra *in natura* e maturada.

O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida estatística da variância compartilhada entre duas variáveis, o número obtido a partir da equação da reta indicará como as variáveis variam conjuntamente, considerando-se que uma variável não determina o valor da outra. O coeficiente de correlação (r) é usado para medir a força da associação entre as variáveis. Quando o coeficiente de correlação é igual a 1,0 ou -1,0, indica uma correlação perfeita, positiva ou negativa, respectivamente. Normalmente, os coeficientes de correlação de $\pm 0,8$ a $\pm 1,0$ indicam uma correlação forte, enquanto que os valores de $\pm 0,5$ a $\pm 0,8$ indicam uma correlação moderada e valores inferiores a $\pm 0,5$ indicam uma correlação fraca. A maioria dos pacotes estatísticos, no entanto, considera um valor de “ r ” como uma correlação significativa baseado no número de medidas (n) a um dado nível de significância.

Os coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados nas amostras de lama negra *in natura* e maturada são mostrados na Tabela 4.7. Os coeficientes de correlação apresentados foram obtidos por meio do programa Statistica para um nível de significância $p < 0,05$.

Pode-se verificar pelos resultados que, no geral, quase todos os elementos estão correlacionados entre si, com exceção do K e Zn, que correlacionam-se apenas com Ba e Hf, respectivamente, e os elementos Ti, Pb, Mn e Sb que não apresentam correlação significativa com nenhum dos outros elementos apresentados nesse estudo. Os elementos terras raras pesados (Lu, Tb e Yb) não apresentam correlação entre si e nem com os terras raras leves (Ce, Eu, La, Nd e Sm), entretanto, os terras raras leves apresentam boa correlação entre si e com os demais elementos.

Entre os elementos considerados tóxicos As, Br e Cd apresentam correlação com muitos elementos, o mesmo não é notado para o Sb, que se correlaciona apenas com Ta e Zn.

TABELA 4.7: Coeficiente de correlação de Pearson obtido para as concentrações dos elementos determinados na lama negra *in natura* e maturada.

	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Lu	Mg	Mn	Na	Nd	Pb	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	Ti	U	V	Yb	Zn	Zr
As	1,00																																	
Ba	0,59	1,00																																
Br	0,66	0,65	1,00																															
Ca	0,63	0,47	0,34	1,00																														
Cd	0,42	0,29	-0,16	0,47	1,00																													
Ce	0,90	0,49	0,77	0,52	0,50	1,00																												
Co	0,80	0,33	0,83	0,36	0,33	0,91	1,00																											
Cr	0,82	0,63	0,72	0,56	0,54	0,89	0,78	1,00																										
Cs	0,86	0,69	0,84	0,45	0,43	0,90	0,78	0,87	1,00																									
Eu	0,72	0,19	0,71	0,47	0,41	0,87	0,83	0,79	0,67	1,00																								
Fe	0,91	0,45	0,73	0,53	0,52	0,98	0,91	0,88	0,87	0,87	1,00																							
Hf	0,50	0,75	0,51	0,45	0,34	0,39	0,20	0,54	0,49	0,16	0,41	1,00																						
K	0,22	0,64	-0,37	0,41	0,18	-0,02	-0,33	0,10	0,16	-0,31	-0,01	0,86	1,00																					
La	0,89	0,46	0,72	0,53	0,49	0,98	0,88	0,89	0,85	0,90	0,97	0,44	0,04	1,00																				
Lu	0,79	0,47	0,59	0,56	0,56	0,86	0,79	0,88	0,72	0,85	0,88	0,53	0,13	0,89	1,00																			
Mg	0,58	0,31	0,33	0,52	0,33	0,61	0,49	0,65	0,67	0,50	0,61	0,29	0,12	0,57	0,41	1,00																		
Mn	0,04	-0,11	-0,01	-0,04	-0,01	0,01	0,12	-0,08	-0,15	0,04	0,05	-0,36	-0,46	-0,01	0,02	-0,17	1,00																	
Na	0,13	0,11	0,95	0,05	0,07	0,29	0,09	0,34	0,37	0,27	0,25	-0,10	-0,08	0,24	0,10	0,37	-0,01	1,00																
Nd	0,69	0,26	0,74	0,55	0,12	0,74	0,73	0,76	0,62	0,77	0,73	0,27	-0,09	0,78	0,69	0,57	-0,03	0,29	1,00															
Pb	0,07	-0,14	-0,41	-0,03	0,01	0,06	0,18	-0,04	-0,01	0,02	0,15	-0,04	-0,13	0,05	0,09	0,20	0,30	-0,32	-0,04	1,00														
Rb	0,71	0,65	0,48	0,44	0,44	0,72	0,56	0,70	0,78	0,60	0,72	0,57	0,35	0,70	0,72	0,38	-0,39	0,18	0,38	-0,05	1,00													
Sb	-0,16	-0,33	0,44	-0,31	-0,48	-0,17	-0,02	-0,08	-0,33	0,07	-0,13	-0,27	-0,46	-0,13	0,01	-0,29	0,45	0,03	0,19	0,04	-0,39	1,00												
Sc	0,85	0,45	0,68	0,48	0,47	0,97	0,89	0,83	0,88	0,90	0,95	0,30	-0,11	0,95	0,82	0,59	-0,01	0,26	0,68	0,09	0,74	-0,23	1,00											
Se	0,09	-0,43	0,02	0,32	0,26	0,25	0,28	-0,06	-0,07	0,60	0,26	-0,19	-0,25	0,37	0,02	0,31	0,16	-0,12	0,31	0,16	-0,35	-0,38	0,44	1,00										
Sm	0,84	0,38	0,69	0,54	0,46	0,96	0,87	0,87	0,79	0,95	0,94	0,34	-0,09	0,98	0,89	0,57	0,02	0,23	0,81	0,07	0,66	-0,07	0,95	0,49	1,00									
Ta	0,66	0,73	0,30	0,33	0,48	0,69	0,47	0,71	0,78	0,46	0,67	0,68	0,47	0,68	0,58	0,49	-0,35	0,17	0,33	-0,03	0,78	-0,47	0,69	-0,03	0,62	1,00								
Tb	0,51	0,30	0,49	0,35	0,02	0,56	0,54	0,40	0,53	0,41	0,50	0,16	0,11	0,54	0,42	0,34	0,14	0,24	0,64	0,11	0,34	-0,08	0,50	0,14	0,52	0,17	1,00							
Th	0,91	0,63	0,78	0,55	0,49	0,95	0,86	0,94	0,88	0,78	0,93	0,56	0,16	0,95	0,89	0,59	0,01	0,21	0,79	0,02	0,70	-0,07	0,87	0,03	0,91	0,71	0,56	1,00						
Ti	0,12	0,08	-0,49	-0,25	0,04	0,08	0,14	-0,01	0,29	-0,06	0,04	-0,36	-0,37	-0,02	-0,16	0,05	0,33	0,24	-0,18	-0,02	-0,07	-0,13	0,13	-0,42	-0,06	-0,05	0,13	-0,01	1,00					
U	0,82	0,80	0,42	0,63	0,53	0,73	0,54	0,84	0,80	0,53	0,75	0,81	0,59	0,74	0,76	0,58	-0,17	0,13	0,50	0,09	0,74	-0,27	0,67	-0,12	0,68	0,80	0,24	0,81	-0,05	1,00				
V	0,73	0,31	0,41	0,53	0,10	0,63	0,59	0,62	0,61	0,56	0,63	0,14	0,02	0,62	0,55	0,64	0,24	0,20	0,65	0,22	0,32	0,09	0,61	-0,03	0,63	0,33	0,41	0,63	0,20	0,53	1,00			
Yb	0,76	0,55	0,57	0,64	0,52	0,80	0,70	0,87	0,74	0,76	0,80	0,44	0,18	0,79	0,91	0,54	-0,02	0,20	0,62	0,05	0,77	-0,08	0,78	-0,36	0,80	0,58	0,41	0,82	-0,08	0,74	0,70	1,00		
Zn	-0,04	-0,33	0,44	-0,16	-0,17	0,08	0,25	0,09	-0,15	0,32	0,12	-0,31	-0,65	0,09	0,21	-0,04	0,67	0,08	0,27	0,20	-0,34	0,82	0,06	0,07	0,17	-0,40	0,06	0,09	0,00	-0,19	0,20	0,10	1,00	
Zr	0,47	0,68	0,53	0,24	0,29	0,52	0,35	0,74	0,62	0,40	0,48	0,78	0,46	0,57	0,64	0,41	-0,72	0,00	0,40	-0,21	0,70	-0,31	0,47	-0,23	0,53	0,77	0,12	0,67	-0,27	0,76	0,17	0,60	-0,35	1,00

Para melhor compreensão dos resultados obtidos na análise de coeficiente de correlação dos elementos, optou-se pela visualização por meio da análise de agrupamento ou “cluster analysis”, que tem como objetivo dividir um conjunto de observações (elementos, indivíduos, tratamentos, genótipos, etc) em grupos homogêneos ou compactos, segundo algum critério conveniente de similaridade. Assim, os elementos pertencentes a um mesmo grupo serão similares entre si, com respeito a certas características medidas, enquanto que os pertencentes a grupos diferentes deverão ser heterogêneos entre si em relação às mesmas características. Para este estudo utilizou-se o método de Ward, também chamado de “Mínima Variância”.

Esse método consiste em um procedimento hierárquico no qual a medida de similaridade usada para juntar os agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos feitos sobre todas as variáveis.

Esse método tende a resultar em agrupamentos de tamanhos aproximadamente iguais devido a sua minimização de variação interna. Em cada estágio, combinam-se os dois agrupamentos que apresentarem menor aumento na soma global de quadrados dentro dos agrupamentos (Hair et al., 2005).

O resultado da análise de agrupamento para os elementos determinados nas amostras de lama negra *in natura* e maturada está demonstrado na Figura 4.9, na qual pode ser observada a formação de quatro grupos principais.

Observou-se que os grupos formados estão de acordo com o observado na análise de coeficiente de correlação, o que confirma a similaridade do comportamento destes grupos de elementos em relação à variação de suas concentrações observadas. No grupo 1 observa-se os elementos que não se correlacionam com nenhum ou quase nenhum outro, sendo este, os potencialmente tóxicos Pb e Sb, e os de transição Mn, Ti e Zn.

O grupo 2 é formado pelos elementos de transição Hf, Ta e Zr e os metais alcalinos K e Rb. O grupo 3 é formado pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos Na, Ca e Mg, os potencialmente tóxicos Br e Cd e o calcogênio Se. O grupo 4 é basicamente formado pelos terras raras, associados com Fe o elemento As.

FIGURA 4.9: Dendrograma obtido para a concentração dos elementos determinados na lama negra *in natura* e maturada.

Na Figura 4.10 é mostrado o dendrograma em função das amostras de lama negra *in natura* e maturada analisadas.

Os resultados obtidos nesta análise mostram dois grupos distintos, que se diferem, muito provavelmente, pela granulometria das amostras. A grande variabilidade em que as amostras estão dispersas no gráfico é uma referência à homogeneidade disposta nas amostras, que tem como ponto de partida a pouca diferença entre a lama negra *in natura* e maturada.

FIGURA 4.10: Dendrograma contendo as amostras de lama negra *in natura* e maturada.

Uma análise de fatores também foi aplicada no presente estudo, conforme a Tabela 4.8, mostrando os elementos (em vermelho) que apresentam maior contribuição para a variância observada nas amostras. Os elementos indicados no fator 1 provavelmente são aqueles associados à fração granulométrica, ou seja, aqueles que se encontram adsorvidos aos grãos de minerais que compõem a lama ou à matéria orgânica a ela associada visto que são responsáveis por 50% da variância explicada.

Os outros fatores provavelmente estão mais relacionados à constituição mineralógica da amostra, visto que apresentam menor variância.

TABELA 4.8: Análise de fatores obtida para a concentração dos elementos na lama negra *in natura* e maturada.

Variabilidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
As	0,891	0,258	0,098	-0,089	-0,081
Ba	0,428	0,768	0,218	0,071	-0,112
Br	0,505	0,050	-0,403	0,640	0,276
Ca	0,582	0,186	0,177	-0,156	0,260
Cd	0,483	0,058	0,447	-0,268	0,003
Ce	0,974	0,067	0,091	0,076	-0,040
Co	0,911	-0,074	-0,087	-0,029	-0,091
Cr	0,900	0,294	0,033	0,140	0,048
Cs	0,851	0,294	0,260	0,171	-0,256
Eu	0,918	-0,203	-0,083	0,125	0,153
Fe	0,974	0,061	0,062	-0,027	-0,008
Hf	0,340	0,738	0,274	-0,082	0,391
K	-0,078	0,695	0,374	-0,090	0,312
La	0,973	0,048	0,083	0,048	0,088
Lu	0,885	0,233	-0,077	-0,075	0,218
Mg	0,648	0,052	0,218	0,039	-0,071
Mn	0,088	-0,191	-0,612	-0,409	-0,410
Na	0,262	-0,052	-0,027	0,689	-0,309
Nd	0,814	-0,054	-0,216	0,228	0,240
Pb	0,129	-0,095	-0,126	-0,733	-0,085
Rb	0,656	0,428	0,359	0,170	0,067
Sb	-0,081	-0,035	-0,933	0,086	0,110
Sc	0,954	-0,025	0,149	0,067	-0,077
Se	0,225	-0,744	0,274	-0,174	0,256
Sm	0,975	-0,050	0,024	0,052	0,133
Ta	0,605	0,434	0,487	0,077	0,042
Tb	0,559	0,023	-0,101	0,131	-0,137
Th	0,934	0,277	0,006	0,041	0,042
Ti	0,044	-0,071	0,063	0,019	-0,943
U	0,715	0,572	0,244	-0,113	0,080
V	0,696	0,114	-0,196	-0,127	-0,200
Yb	0,832	0,339	-0,041	0,004	0,062
Zn	0,188	-0,265	-0,874	-0,080	0,000
Zr	0,414	0,527	0,353	0,229	0,362

4.7 Resultados da extração sequencial

Visto que a lama negra é de grande utilidade medicinal devido sua ampla utilização em tratamentos terapêuticos e nenhum estudo prévio em relação sua composição química ter sido executado, foi empregado um procedimento de extração sequencial, por ser uma ferramenta bastante utilizada para avaliar o comportamento de elementos traço em diversas matrizes ambientais.

Na Tabela 4.9 são mostrados os valores obtidos para o branco das soluções dos reagentes utilizados para a realização da extração sequencial. Estas concentrações foram levadas em consideração na determinação dos elementos extraídos.

TABELA 4.9: Concentração, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, dos elementos obtidos na análise dos reagentes utilizados para a extração sequencial.

Elementos	CH ₃ COOH 0,11 M	NH ₂ OH HCl 0,5 M	CH ₃ COONH ₄ 1 M
Ag	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Al	< 0,100	< 0,100	< 0,100
Ba	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ca	< 0,25	0,53	< 0,25
Cd	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Co	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cr	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cu	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Fe	< 0,050	0,081	< 0,050
K	0,13	0,14	0,16
Li	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Mg	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Mn	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Na	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Ni	< 0,010	< 0,010	0,01615
Pb	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Sb	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Ti	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Zn	< 0,010	< 0,010	< 0,010

Os valores encontrados nos reagentes utilizados para a realização da extração sequencial não apresentaram valores significativos, desse modo não acarretam alteração nos resultados obtidos para as amostras analisadas.

4.7.1 Reprodutibilidade da metodologia

Como já citado anteriormente, um problema associado aos procedimentos de extração sequencial é a falta de materiais de referência para validação da metodologia. Desta forma optou-se por avaliar a reprodutibilidade das medidas considerando-se uma média de cinco replicatas. Na Tabela 4.10 são mostrados os resultados do coeficiente de variação de cada fração para cada elemento bem como a variação obtida entre as quatro frações da extração sequencial.

TABELA 4.10: Coeficiente de variação, em %, obtido nas quatro frações da extração sequencial bem como a variação total entre as quatro frações.

Elemento	F1	F2	F3	F4	Total
Al	5,9	15,2	6,9	6,6	8,6
Ba		16,9	2,1	7,9	9,0
Ca	2,3	6,8	27,3	4,8	10,3
Cd	27,0	39,0	37,7	28,5	33,1
Co	7,1	9,7	20,0	6,7	10,9
Cr	11,8	19,0	34,6	6,0	17,8
Cu		26,9	18,8	6,8	17,5
Fe	14,5	18,9	6,2	9,8	12,3
K	5,5	24,5	10,5	6,6	11,8
Li	6,2	8,8	10,4	7,7	8,3
Mg	2,5	16,5	9,2	10,4	9,6
Mn	3,5	8,5	4,8	6,7	5,9
Na	1,9	34,8	17,4	7,5	15,4
Ni	7,8	10,2	23,1	8,7	12,5
Pb	25,1	5,1	35,9	13,9	20,0
Sb				13,6	13,6
Ti	12,0		34,5	8,6	18,4
Zn	3,4	21,6	23,4	7,9	14,1

É possível notar que, entre todos os elementos, o Cd foi o que apresentou a maior variação nas quatro frações, com percentual de 33%, sendo sua maior variação na fração 2, 39%. Um grande variação também foi observada para o Pb, que ficou em torno de 20% entre as 4 frações, sendo que a maior delas na fração oxidável (F3).

O Mn foi o elemento para o qual foi observada a melhor reprodutibilidade, com coeficiente de variação variando de 3,5 a 8,5%, e uma variação total de 6%.

Na fração redutível (F2), os elementos que mais variaram foram cobre (27%), potássio (24%), sódio (35%) e zinco (22%), enquanto esses mesmo elementos, com exceção do cobre, apresentaram baixo percentual de variação na fração trocável (F1), com resultados que variaram entre 2 e 5,5%.

A fração oxidável (F3) foi a que apresentou maior coeficiente de variação para maioria dos elementos, com exceção do alumínio, bário, ferro, magnésio e manganês. Os demais variaram de 10 a 38%.

De maneira geral o coeficiente de variação obtido tanto nas frações quanto para a variação total foi inferior a 20% e este valor está em concordância com valores obtidos por outros autores para o mesmo tipo de extração (Davidson et al., 1994.; Sahuquillo et al., 1999.; Yuan et al., 2004).

4.7.2 Discussão dos resultados da extração sequencial

Os resultados obtidos por extração sequencial para os elementos Ca, Cd, Mg, Mn e Na são mostrados nas Figuras 4.11 a-e. Pode-se observar que estes elementos são os que foram extraídos em maior proporção na fração trocável (F1). Excetuando-se o Na, também encontram-se em proporções consideráveis na fração residual (F4). O Mg encontra-se dividido aproximadamente na mesma proporção entre as frações F1 e F4.

Na fração trocável estão incluídos os elementos fracamente adsorvidos retidos na superfície sólida por interações eletrostáticas relativamente fracas e metais que podem ser liberados através de processos de troca iônica. Mudanças na composição iônica e redução de pH podem causar remobilização dos elementos a partir desta fração (Ferreira e Santana, 2012).

FIGURA 4.11: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Ca (a), Cd (b), Mg (c), Mn (d) e Na (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra *in natura* e maturada.

Os resultados obtidos por extração sequencial para os elementos Cr, Fe, Cu, Ni, Zn são mostrados nas Figuras 4.12 a-e. Pode-se observar que estes elementos são os que encontram-se ligados em maior quantidade à fração residual (F4). Além desta fração, os elementos Cr e Fe se encontram em quantidades significativas na fração oxidável (F3). O Cu aparece em menores quantidades nas frações oxidável (F3) e redutível (F2), nesta ordem e ficou abaixo do limite de detecção na F1 o que significa que este elemento não se encontra disponível para trocas durante o tratamento com a lama. Os elementos Ni e Zn, embora em menores quantidades também são encontrados em todas as demais nas frações.

FIGURA 4.12: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Cr (a), Fe (b), Cu (c), Ni (d) e Zn (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra *in natura* e maturada.

Os resultados obtidos por extração sequencial para os elementos Al, Ba, K, Li e Ti são mostrados nas Figuras 4.13 a-e. Pode-se observar que estes elementos são preferencialmente extraídos da fração residual indicando que eles se encontram ligados à estrutura mineralógica da lama e, portanto pouco disponíveis para trocas.

Vale lembrar que Ba, K e Ti apresentaram baixas correlações com os demais e também são responsáveis por uma baixa porcentagem da variância observada nas amostras, confirmando que estes elementos, juntamente com Al e Li, estão relacionados à mineralogia do material que compõe a lama negra.

FIGURA 4.13: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Al (a), Ba (b), K (c), Li (d) e Ti (e) nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra *in natura* e maturada.

O Pb (Figura 4.14) foi o único elemento que foi encontrado predominantemente na fração redutível (F2). Elementos tais como Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg e Zn foram determinados nesta fração em quantidades menores. Elementos ligados à fração redutível estão incorporados aos chamados óxidos e hidróxidos de manganês e ferro, presentes como camadas superficiais de minerais ou como partículas bem discretas que podem ocorrer por coprecipitação, adsorção, formação de complexo superficial, troca iônica e penetração no retículo

cristalino. A redução de Fe^{3+} e Mn^{4+} sob condições anóxicas e suas subseqüentes dissoluções pode liberar metais traço adsorvidos (LI et al., 2001).

Desta forma a retirada da lama da jazida e sua maturação com água marinha devem promover condições que resultam em menor mobilidade para estes elementos.

FIGURA 4.14: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de Pb nas frações obtidas pela extração sequencial nas lamas negra *in natura* e maturada.

Os elementos Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni e Zn foram extraídos em pequenas quantidades na fração oxidável. Nesta fração encontram-se os elementos com maior afinidade por sulfetos e matéria orgânica e que são extraídos por um ataque químico a estes componentes oxidáveis da matriz sólida.

Os elementos Ag e Sb ficaram abaixo do limite de quantificação em todas as amostras.

Neste estudo, a importância da fração trocável é devida ao fato de que os elementos nela extraídos são aqueles potencialmente disponíveis para absorção pela pele do paciente durante o tratamento terapêutico.

O cálcio está presente na fração trocável em proporção considerável, que varia entre 50 e 54% para a lama negra *in natura* e 50 e 59% para a lama

negra maturada. Apesar de este elemento ser um dos mais abundantes no corpo humano e sua alta importância para a composição nos ossos (Grüdtner, et al 1997), não há relatos na literatura referente a sua absorção pela pele.

A descoberta de efeitos tóxicos após a exposição dérmica sugere que o cromo é absorvido pela pele, porém em um percentual muito baixo (Peterson et al., 2007). A concentração deste elemento foi encontrada em maior percentual na fração residual com resultados que variam entre 56 e 63%, 64 e 74% para a lama negra *in natura* e maturada respectivamente. Também é possível notar relevante concentração deste elemento na fração oxidável (13 e 27% para lama negra *in natura*) e (26 e 30% para lama negra maturada). Sua presença na fração trocável é pouco significativa, representando um percentual entre 3 e 6% para ambas lamas.

A percentagem de magnésio na lama negra *in natura* e maturada na fração trocável variou de 38% a 48% e de 38 a 49%, respectivamente. Também é possível notar uma pequena concentração deste elemento fração redutível; 7 a 10% para ambas as amostras de lama negra.

Os valores elevados de manganês encontrados na fração trocável, segundo Dassenakis et al., (2003), estão provavelmente relacionados com o fato de este elemento estar geralmente associado com carbonatos dissolvidos pelo reagente utilizado do primeiro passo do processo sequencial, porém, as análises anteriores mostraram baixo valor de carbonato na lama negra, podendo-se concluir que o Mn deve estar adsorvido na superfície da lama na forma de íon Mn^{2+} devido ao caráter redutor do ambiente.

Nas amostras de lama negra *in natura* e maturada as concentrações de manganês na fração trocável variaram de 46 a 49% e 40 a 48%, respectivamente. Estudos em animais mostraram que, após a exposição dérmica de compostos orgânicos de manganês, houve alguma absorção pela pele (Šaric e Lucchini, 2007). A alta proporção deste elemento na fração reduzível (12%) esta provavelmente associada com a alta mobilidade dele em sua forma reduzida.

A concentração de sódio na fração trocável variou de 74 a 78% para lama negra *in natura* e 74 a 88% para a lama negra maturada. Na fração residual a concentração variou de 9 a 20% para os dois tipos de lama.

Compostos de zinco são usados na indústria farmacêutica como ingredientes de produtos comuns como protetores solares, cremes para

assaduras, desodorantes, cremes para pé de atleta, cremes para acne e xampus anti-caspa. O grau de absorção do zinco através da pele não é conhecido, mas estudos em ratos indicam que este elemento pode ser facilmente absorvido, embora em quantidades muito pequenas (Peterson et al., 2007). Na fração trocável a porcentagem de zinco extraída gira em torno de 22 e 28%, já as frações redutível e oxidável apresentam basicamente a mesma ordem de magnitude com resultados que variaram entre 5 e 14%.

Considerando os elementos mais tóxicos, não há conhecimento sobre a função biológica de cádmio em humanos. Este elemento é muito presente no ambiente e pode causar vários problemas de saúde na população exposta a ele.

O cádmio foi encontrado principalmente na fração trocável, representando 44% do total para lama negra *in natura* e uma pequena variação de 42 a 53% para a maturada. Na fração residual, o cádmio também está em alta proporção, com teores que variam entre 40 e 52% e 12 e 34% para lama negra *in natura* e maturada, respectivamente.

O chumbo é considerado um metal tóxico e exposição a este elemento causa diversos problemas de saúde. Sais de chumbo são usados na medicina como antisséptico e adstringente, sempre rigorosamente controlado devido sua alta toxicidade. Na lama negra *in natura*, o chumbo é preferencialmente extraível na fração redutível variando entre 43 e 62%. Para a lama negra maturada os resultados são semelhantes, com variação entre 56 e 63%. Também é possível notar uma concentração considerável deste elemento na fração residual, variando entre 29 e 54% e 31 e 39% para lama negra *in natura* e maturada, respectivamente.

A absorção de cádmio e chumbo pela pele é insignificante e, levando em consideração as baixas concentrações desses elementos na lama negra, é possível concluir que o paciente não corre o risco de contaminação por esses elementos durante o tratamento terapêutico (Nordberg et al., 2007; Skerfving e Bergdahl, 2007).

4.8 Extração simples com suor artificial

Este procedimento de extração simples foi aplicado com o objetivo de simular de forma mais realística a interação entre a lama negra e a pele de um

paciente em tratamento, visto que o suor é a principal interface em que trocas iônicas podem ocorrer durante este processo.

A concentração do branco da solução de suor artificial utilizada para a realização da extração simples é mostrada na Tabela 4.11. Estas concentrações foram levadas em conta na determinação dos elementos extraídos.

TABELA 4.11: Concentração, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, dos elementos obtidos na análise do reagente utilizado para a extração simples.

Elemento	Concentração
Ag	< 0,050
Al	< 0,100
Ba	< 0,050
Ca	0,53
Cd	< 0,010
Co	< 0,010
Cr	< 0,010
Cu	< 0,010
Fe	0,081
K	0,14
Li	< 0,010
Mg	< 0,25
Mn	< 0,010
Na	< 0,25
Ni	0,016
Pb	< 0,050
Sb	0,006
Ti	< 0,25
Zn	< 0,010

Os valores nos reagentes utilizados para a realização da extração simples não apresentaram valores significativos, desse modo não acarretam alterações nos resultados obtidos para as amostras analisadas.

Os resultados obtidos na extração simples com suor artificial são mostrados nas Tabelas 4.12 e 4.13 para os procedimentos realizados em 20 minutos e em 16 horas. Verifica-se que apenas os elementos Ca, Cd, K, Li, Mg e Na foram extraídos em quantidades mensuráveis e de acordo com os resultados

é possível notar que o sódio foi o elementos extraído em maior quantidade quando comparado aos demais independente do tempo de agitação.

Nenhuma diferença significativa foi notada entre as lamas *in natura* e maturada, sendo que a concentração de sódio extraída variou entre 26848 e 36360 $\mu\text{g g}^{-1}$. Comparando-se as concentrações obtidas para os elementos Na, Ca (139 e 406 $\mu\text{g g}^{-1}$), K (226 e 761 $\mu\text{g g}^{-1}$), Li (1,09 e 1,14 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Mg (343 e 779 $\mu\text{g g}^{-1}$) neste trabalho com valores encontrados em argilas utilizadas em spas na Espanha (Carretero, 2010) Na (650 e 28400 $\mu\text{g g}^{-1}$), Ca (300 e 8430 $\mu\text{g g}^{-1}$) e K (50 a 2390 $\mu\text{g g}^{-1}$), Li (0,01 a 1,69 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Mg (73 e 540 $\mu\text{g g}^{-1}$) verifica-se que embora os últimos apresentem uma grande variação os resultados obtidos para a lama negra encontram-se contidos nestes intervalos.

TABELA 4.12: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, n=5), dos elementos extraídos através da solução de suor artificial após 20 minutos de agitação.

	IN (A)	IN (B)	MAT (A)	MAT (B)
Ag	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Al	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100
Ba	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ca	203 $\pm$ 8	139 $\pm$ 40	406 $\pm$ 51	174 $\pm$ 11
Cd	0,004 $\pm$ 0,002	0,005 $\pm$ 0,003	0,007 $\pm$ 0,001	0,004 $\pm$ 0,002
Co	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cr	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cu	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Fe	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
K	388 $\pm$ 21	403 $\pm$ 25	681 $\pm$ 19	710 $\pm$ 25
Li	< 0,010	1,09 $\pm$ 0,07	< 0,010	< 0,010
Mg	467 $\pm$ 29	583 $\pm$ 50	779 $\pm$ 134	343 $\pm$ 24
Mn	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Na	26848 $\pm$ 839	26920 $\pm$ 1527	36360 $\pm$ 981	27022 $\pm$ 1605
Ni	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Pb	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ti	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Zn	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

TABELA 4.13: Concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n=5$), dos elementos extraídos através da solução de suor artificial após 16 horas de agitação.

	IN (A)	IN (B)	MAT (A)	MAT (B)
Ag	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Al	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100
Ba	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ca	229 $\pm$ 161	150 $\pm$ 72	352 $\pm$ 27	257 $\pm$ 32
Cd	0,004 $\pm$ 0,001	0,002 $\pm$ 0,0007	0,007 $\pm$ 0,001	0,0033 $\pm$ 0,0002
Co	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cr	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cu	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Fe	< 0,050	5,9 $\pm$ 0,2	< 0,050	10 $\pm$ 2
K	469 $\pm$ 30	226 $\pm$ 31	761 $\pm$ 14	759 $\pm$ 24
Li	1,24 $\pm$ 0,01	1,14 $\pm$ 0,014	< 0,010	< 0,010
Mg	669 $\pm$ 537	432 $\pm$ 158	572 $\pm$ 49	530 $\pm$ 127
Mn	17,6 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,1	< 0,010	1,16 $\pm$ 0,01
Na	29350 $\pm$ 732	24075 $\pm$ 1628	35900 $\pm$ 1225	28650 $\pm$ 1343
Ni	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Pb	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050
Ti	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Zn	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010

A primeira fração da extração sequencial é a que contém os elementos que se dissolvem mais facilmente, porém, se comparados com a dissolução ocorrida com o suor artificial, os valores da fração trocável da extração sequencial são cerca de duas a quatro vezes maiores, exceto para o sódio, que apresenta praticamente a mesma ordem de grandeza.

Em função das concentrações obtidas tanto na extração sequencial quanto na extração simples utilizando-se um suor artificial pode-se concluir que se ocorrem trocas de íons entre a lama e a pele do paciente durante o tratamento, estas devem ser em quantidades muito pequenas, exceto para o Na.

5 CONCLUSÃO

Amostras de lama negra *in natura* e maturada utilizada para tratamento terapêutico em Peruíbe, SP, foram analisadas com o objetivo de determinar suas características físico-químicas, composição mineralógica e composição química elementar. Para determinar a forma como os elementos estão ligados à matriz destas amostras, foi aplicado o procedimento de extração sequencial BCR-701 e para determinar quais elementos estão potencialmente disponíveis para absorção pela pele durante o tratamento, foi aplicado um procedimento de extração com suor artificial.

De acordo com os resultados da análise granulométrica pode-se afirmar que a lama negra de Peruíbe é constituída por um material silto-argiloso e areia fina. Com os resultados da análise de pH verificou-se que estes se encontram dentro da faixa dos valores de argilas medicinais e farmacêuticas encontrados na literatura.

O alto teor de umidade encontrado na lama negra é um indicativo da alta quantidade de partículas finas visto que estas apresentam grande área superficial e conseqüentemente maior número de sítios de hidratação. O baixo teor de perda ao fogo indica baixa quantidade de carbonato.

O grau de inchamento testado com água, álcool etílico e hexano mostrou interação significativa da lama negra em meio polar (água), e baixa interação em meio com polaridade intermediária (álcool), não sendo possível notar qualquer interação em meio apolar (hexano), indicando caráter hidrofílico da lama.

Através das análises por difração de raios X pôde-se verificar pelo resultado obtido que o componente majoritário da lama é o silício na forma de quartzo e que não há diferença significativa na composição mineralógica das amostras de lama *in natura* e a lama marutada, embora tenha observado o aparecimento de pequenas quantidades de minerais halita e gipso na lama maturada, provavelmente como resultado de processos de interação com a água do mar durante a maturação.

A análise por fluorescência de raios X determinou que os elementos Fe, K, Cl, Mg, Ti, Ca e P são enriquecidos na lama maturada em relação à lama *in natura*. Este enriquecimento provavelmente ocorre em função de processos de precipitação que ocorrem pela adição de água do mar à lama.

Os resultados de CTC obtidos foram semelhantes aos valores encontrados na literatura, variando entre 26 e 33 meq/100g indicando que a lama possui boa capacidade de adsorção.

A determinação das concentrações elementares nas amostras em sua forma total foi feita através da análise por ativação neutrônica instrumental e espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite. Pôde-se observar que as lamas *in natura* e maturada não apresentam diferenças significativas em suas concentrações e somente algumas pequenas variações foram observadas, indicando que não há diferenças químicas significativas entre elas. Verificou-se que a lama negra de Peruíbe pode ser caracterizada por ser enriquecida nos elementos As, Br, Cr, Sb, Se e Zn e empobrecida nos elementos Ca, Rb e Ta.

As análises estatísticas indicaram que, em geral, quase todos os elementos estão bem correlacionados entre si, e os elementos Ti, Pb, Mn, K e Zn não apresentam correlação significativa com os demais elementos apresentados nesse estudo.

Foi determinado pela análise de componentes principais que os elementos As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Th, U, e Yb representam 50% da variância observada nas amostras e são aqueles que provavelmente se encontram ligados a estrutura mineral por meio de interação eletrostática.

Neste estudo, a importância da fração trocável é devida ao fato de que os elementos nela extraídos são aqueles potencialmente disponíveis para absorção pela pele do paciente durante o tratamento terapêutico. Observando os resultados foi possível notar que Ca, Cd, Mg, Mn e Na estão mais disponíveis na fração trocável (F1), o que faz com que tais elementos estejam mais propícios para um possível troca com o paciente em tratamento, todavia, os valores da fração trocável da extração sequencial são cerca de duas a 4 vezes maiores comparando-os com a extração simples com suor artificial, exceto para o sódio que segue praticamente a mesma ordem.

Em função das concentrações obtidas tanto na extração sequencial quanto na extração simples utilizando-se um suor artificial pode-se concluir que se ocorrem trocas de íons entre a lama e a pele do paciente durante o tratamento, estas devem ser em quantidades muito pequenas, exceto para o Na.

Deve-se salientar que o efeito terapêutico observado no tratamento com lama negra pode ainda estar relacionado a outros fatores ainda não abordados, tais como, teor de elementos na água intersticial e composição da matéria orgânica a ela associada, sendo estes tópicos sugestões para estudos futuros.

REFERÊNCIAS 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, p. 140-144, 2011.

ACKERMAN, F. A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. ***Environmental Technology Letters***, v. 1, p. 518-257. 1980.

ARINE, D. R. **Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por Espectrometria de Absorção Atômica e por Ativação Neutrônica**. 2000. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

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, p. 84-92, 1964.

BEATY, R.D.; KEBER, J.D. **Concepts, Instrumentations and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**: Perkin Elmer, USA, 1993.

BERTINE, K.K.; GOLDBERG, E.D. History of heavy metal pollution in Southern Californai coastal zone. ***Environmental Science & Technology***. v. 11, p. 201-207. 1977.

BEVILACQUA, J.E.; SILVA, I.S.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. ***Química Nova***, v. 32, p. 26-33, 2009.

BLOMQUIST, S.; LARSSON, U. & BORG, H. Heavy metal decrease in sediments of a Baltic Bay following tertiary sewage treatment. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 24, p. 258-266. 1992.

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, 2^a ed. Perkin Elmer Corporation, USA, 1997.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil.** 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo.

BOTELHO, K.T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno.** 2006. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis.

BRITSCHKA, Z.M.N. **Efeito antiinflamatório da lama negra de Peruíbe em diferentes modelos experimentais de artrite.** 2006. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina, São Paulo.

BRULAND, K.W.; BERTINE, K.; KOIDE, M. & GOLDBERG, E. History of metal pollution in the Southern California coastal zone. ***Environmental Science & Technology***, v. 8: p. 425-432, 1974.

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. 4,3, p. 21-28, 2009.

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

CARRAL, E.; VILLARES, R.; PUENTES, X. & CARBALLEIRA, A. Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (North-West Spain). ***Marine Pollution Bulletin***, v. 30, n. 9, p. 604-608. 1995.

CARRERA, A.M.M. **Caracterização tecnológica das argilas da península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas utilizações industriais.** 2008. Tese (Doutorado) - Departamento de Geologia da Escola de Minas, Ouro Preto.

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

CARRETERO, M.I.; POZO, MANUEL. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications. ***Applied Clay Science***, v.46, p. 73-80, 2009.

CARRETERO, M.I.; POZO, M.; MARTÍN-RUBI, 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, p. 506-515, 2010.

CHOY, J.; CHOI, S.; OH, J.; PARK, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. ***Applied Clay Science***, v. 36, p. 122-132, 2007.

CICERI, E.; GIUSSANI, B.; POZZI, A.; DOSSI, C.; RECCHIA, S. Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route. ***Applied Clay Science***, v. 76, p. 621-626, 2008.

Correia, P. R. M.; Nomura, C. S.; Oliveira, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica multielementar: Desafios e perspectivas. ***Revista Analítica***, n 5, junho/julho, p. 52-59 , 2003.

DÁRIO, G.M. **Avaliação da atividade cicatrizante de formulação contendo argila medicinal sobre feridas cutâneas em ratos**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

DASSENAKIS, M.; ANDRIANOS, H.; DEPIAZI, G.; KONSTANTAS, A.; KARABELA, M.; SAKELLARI, A.; SCOULLLOS, M. The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece. ***Applied Geochemistry***, v. 18, p. 781-794, 2003.

DAVIDSON, C.M.; MCVEY, T.S.E.; LITTLEJOHN, R.P.D.; URE, A.M. Evaluation of sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. ***Analytica Chimica Acta***, v. 291, p. 277-286, 1994.

DELGADO, J.; BARBA-BRIOSO, C.; NIETO, J.M.; BOSKI, T. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. ***Applied Clay Science***, v.109, p. 3666-3679, 2011.

DIAS J.M.A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, Faro, 2004.

DIN, Z.B. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka, ***Marine Pollution Bulletin***, v. 24, p. 484-491. 1992.

EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA, EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisas de Solos, Rio de Janeiro, 2^a ed., 1997.

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, p. 507-511, 2010.

FERREIRA, P.R.G.; SANTANA, G.P. Tratamento químico seletivo: uma especificação operacional. ***Scientia Amazonia***, v. 1, p. 40-48, 2012.

FORSTNER, U.; SOLOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments. ***Environmental Technology Letters***, v. 1, p. 492-517, 1980.

FOSTER, M.D.; SURVERY, U.S.G.; WASHINGTON, D.C. Geochemical studies of clay minerals: II - Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. ***American Mineral***, v. 38, p. 994-1006, 1953;

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle size analysis. **Methods of Soil Analysis: American Society of Agronomy**, 2^a ed. 1986.

GERENCSÉR, G.; MURÁNYI, E.; SZENDI, K.; VARGA, C. ***Applied Clay Science***. v. 50, p. 47-50, 2010.

GOMES, C.F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOMES, C. F. Argilas – Aplicações industriais. O Liberal – Empresa de artes Gráficas, Lda, 2002.

GROUSSET, F.E.; QUETEL, C.R.; THMAS, B. DONARD, O.F.X.; LAMBERT, C.E. QUILLARD, F. & MONACO, A. Anthropogenic vs lithogenic origins of trace

elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sn, Zn) in water column particles: northwest Mediterranean sea. **Marine Chemistry**, v. 48, p. 291-310. 1995.

GUENDILING, 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. 223-360, 2006.

HAIR, J. F. **Análise multivariada de dados**. Trad. Adonai S. Sant'Anna e Anselmo C. Neto. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**, New York: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2005.

HERUT, B.; HORNING, H.; KROM, M.D.; KRESS, N. & COHEN, Y. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal zone of Israel. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, p. 676-682. 1993.

HILL, R. J.; MADSEN, I.C. Sample preparation, instrument selection and data collection. In: DAVID, W. I. F.; SHANKLAND, K.; McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, Ch. (Eds.) **Structure determination from powder diffraction data**. Oxford, UK: Oxford University Press, p. 98-117, 2006.

HIRST, D.M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria - I The relationship between the mineralogy and the distribution of major elements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 26, p. 309-334. 1962.

HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G.J. Determination of trace elements bound to soils and sediments fractions. **Pure and Applied Chemistry**., v. 76, n. 2, p. 415-442, 2004.

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, p. 272-281, 2006.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

INTERWINNER (release 1st of June 1998) **Spectrometry Program** Family Version 4. 1, 1998.

KARAKAYA, M.Ç.; KARAKAYA, N.; BAKR, S. Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of ordu (N.E. Turkey). ***Applied Clay Science***, v. 54, p. 159-165, 2011.

KARAKAYA, M.Ç.; KARAKAYA, N.; SARIOGLAN, S.; KORAL, M. Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. ***Applied Clay Science***, v. 48, p. 531-537, 2010.

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems; CRC Press: Boca Raton, 1989.

KELLER, C.; VEDY, J.C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. ***Journal of Environmental Quality***, v. 23, p. 987-999, 1994.

KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. ***Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory***. Florida: CRC Press, 2009.

KRYC, K.A.; MURRAY, R.W.; MURRAY, D.W. Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P, and Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions. ***Analytica Chimica Acta***, v. 487, p. 117-128, 2003.

LÃ, O.R.; BARRA C.M.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. ***Química Nova***, v. 26, n. 3, p. 323,330, 2003.

LI, X.; SHEN, Z.; WAI, O. W. H.; LI, Y. S. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 42, p. 215-223, 2001.

LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C. Pharmaceutical and cosmetic applications of clays. ***Interface Science and Technology***, v. 1, p. 267-289, 2004.

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, p. 51-63, 2007.

LORING, D.H. Lithium - a new approach for granulometric normalization of trace metal data. ***Marine Chemistry***, v. 29, p. 155-168. 1990.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R. & KRISTOSCH, G.C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos - Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 753-756. 2002.

MANNING, T.J.; Grow, W.R. **Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. 2 (1). Springer-V Erla G, New York, 1997.

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

MASCOLO, M.; SUMMA, V.; TATEO, F. In vivo experimental data on the mobility of hazardous chemical elements from clays. **Applied Clay Science**, v. 25, p. 23-28, 2004.

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 342, p. 91-112, 1997.

MARTINS E.C. **Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte Bi de cambissolo da região de Irati, Paraná, pelo método de Rietveld**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

MARTINS, J.P.M.; MÁDUAR, M.F.; SILVA, P.S.C; Avaliação da composição elementar de argilas de campos gerais (MG). In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC. 24-29 novembro, 2013, Recife.

MEDEIROS, G.M.S. **Geoterapia: teorias e mecanismos de ação: um manual teórico - prático**. Tubarão: UNISUL, 2007.

MEIRA, J. L., 2001. Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf. Acesso em: 28 jan. 2014

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

MEYERS, R.A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, U.K.: John Wiley & Sons Ltd, 2000).

MILLER, W.P.; MATERNS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. **Soil Science Society of America Journal.**, v. 50, p. 598-601, 1986.

MOREIRA, H.S.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A. Análise por ativação com nêutrons de fitoterápicos obtidos de plantas medicinais. **International Nuclear Atlantic Conference**, Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007.

MOREIRA, M.A.A.; LORANDI, R.; MORAIS, M.E.B. Caracterização de áreas preferenciais para instalação de aterros sanitários no município de Descalvado (SP), na escala 1:50.000. **Revista Brasileira de Cartografia.**, n. 60, 177-194, 2008.

MOREIRA, E.G. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão perna perna (Linnaeus, 1975)**. 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MORITAKA, T.M.; GUEKEZIAN, M. Determinação de metais para caracterização de sedimentos em pequenas centrais elétricas reativadas. In: VII Jornada de Iniciação Científica. 13-15 setembro, 2011, São Paulo.

MOTELIB-ABDEL, A.; KADER, Z.A.; RAGAB, Y.A.; MOSALAMY, M.; **Applied Clay Science**. v. 52, p. 140-144, 2011.

MUSTRA, C.J.G.O. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Lisboa, Lisboa.

NORDBERG, G.F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.; **Handbook on the toxicology of metals**. London: 2007. cap. 31, Cadmium. p. 445-486.

OLIVEIRA, M.S.R. **Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita-PB**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, João Pessoa.

OLIVEIRA, R.C.B.; MARINS, R.V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual de Química.**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

PEREIRA, J.C.; GUIMARÃES-SILVA, A.K.; JÚNIOR, H.A.N.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e Mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

PEREIRA, K.R.O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, São Paulo.

PETERSON, J.; MACDONELL, M.; HAROUN, L.; MONETTE, F. *Radiological and chemical facts sheets to support health risk analyses for contaminated areas*. Washington, S.W.: U.S. Department of Energy, 2007.

PIPER, D.Z. The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 531-559. 1971.

QUEVAUVILLER, P.H. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 17, n. 5, p. 289-297, 1998.

QUITETE, E.B. **Avaliação química, mineralógica e microbiológica da lama negra de Peruíbe, SP**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

QUITETE, E.B.; LEAL, P.R.M. As propriedades das lamas na utilização terapêutica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42, outubro, Belo Horizonte, 2004.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; LUCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, Ph. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701. European Commission. AUG. 2001. (EUR 19775 EN).

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; LUCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, Ph. *The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701*. European Commission. AUG. 2001. (EUR 19775 EN).

REIS, M.T.M.C.A. **Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geociências, Aveiro.

RIBEIRO, C.J. **Cosmetologia aplicada a dermoestética**. 2. ed. São Paulo: Phamabooks, 2010.

RIBEIRO, V. **Abrasividade pendular e a resistência mecânica das rochas**. 2010. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, São Paulo.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters*, v. 1, p. 506, 1980.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS.; R.P.; DAVIDSON, C.M.; URE, A.M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, v. 382, p. 317-327, 1999.

ŠARIC, M.; LUCCHINI, R.; *Handbook on the toxicology of metals*. London: 2007. cap. 31, Manganese. p. 645-674.

SHARMA, P.; BOROLE, D.V.; ZINGDE, M.D. "Pb based trace elements fluxes I the nearshore and estuarine sediments of Bombay, India. *Marine Chemistry*, v. 47, p. 227-241. 1994.

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 (2), p. 66-72, 2006.

SILVA, J.S.D.L. **Aplicação dermocosmética de geoprodutos**. 2011. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências da Saúde, Porto.

SILVA, P.S.C. **Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos**. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas e Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SILVA, P.S.C. **Determinação de Radionuclídeos Pertencentes às Séries Naturais de Decaimento do U-238 e Th-232 nos Fosfatos de Arquipélago de Abrolhos (BA)**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Instituto Astronômico e Geofísico Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, P.S.C.; MAZZILI, B.P.; FAVARO, D.I.T. Distribuição Vertical de Elementos Menores e Traços por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental nos Sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC**, 2002, Rio de Janeiro, RJ.

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, p. 145-149, 2011.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com bio sólido**. 2002. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura, São Paulo.

SIQUEIRA, G.W. & BRAGA, E.S. (2001) Estudo dos teores de Hg na fração fina de sedimentos, uma visão ambiental e normalizantes geoquímicos para a região estuarina de Santos/São Vicente e Baía de Santos. **VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Congresso de Geoquímica dos Países do Mercossul**, 2001, Curitiba, PR.

SKERFVING, S.; BERGDAHL, I.A. **Handbook on the toxicology of metals**. London: 2007. cap. 31, Lead. p. 599-643.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**, 5th edition. Saunders College Publishing, EUA. 0-03-002078-6, 1998.

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

SUTHERLAND, R.A. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. **Analytica Chimica Acta**., v. 680, p. 10-20, 2010.

STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. 2 ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994..

TATEO, F.; RAVAGLIOLI, A.; ANDREOLI, C.; BONINA, F.; COIRO, V.; DEGETTO, S.; GIARETTA, A.; ORSINI, A.M.; PUGLIA, C.; SUMMA, V. The in vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. **Applied Clay Science**, v. 44, p. 83-94, 2009.

TATEO, F.; SUMMA, V. Element mobility in clays for healing use. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 64-76, 2007.

TAVARES, G.A.; BENDASSOLI, J.A.; SOUZA, G.; NOLASCO, F.R.; BONASSI, J.A.; BATAGELLO, H.H. Recuperação de bromo em soluções aquosas residuais. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 320-322, 2004.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews in Geophysics**, v. 33, p. 241-265, 1985.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

THOMAS, R.P.; URE, A.M.; DAVIDSON, C.M.; LITTLEJOHN, D. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 286, p. 423-429, 1993.

VASCONCELOS, N.M.S.; ALMEIDA, M.M.B.; LOPES, M.F.G.; NOGUEIRA, C.M.D.; MORAIS, N.M.T. Plantas Medicinais: Um estudo analítico. **Anais Associação Brasileira de Química**, 49 (3): 115-118, 2000.

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.; BATTERO, A.; JOBSTRAIBIZER, P.G.; SETTI, M. Thermal muds: Perspectives of innovations. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 141-147, 2007.

VISERAS, C.; CEREZO, P.; SANCHEZ, R.; SALCEDO, I.; AGUZZI, C. Current challenges in clay minerals for drug delivery. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 291-295, 2010.

VRECA, P.; DOLENEC, T. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. ***Environment International***, v. 31, p. 53-61, 2005.

WAHEED, S.; FAIZ, Y.; RAHMAN, S.; SIDDIQUE, N. Toxic element composition of multani mitti clay for nutritional safety. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 295, p. 143-150, 2012.

WHITTIG, L.D. X-Ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C. A; DINAUER, R. C.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L.; ENSMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Eds.) ***Methods of soil analysis***. Part 1: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, p. 671-696, 1965.

WILLIAMS, L.; HAYDEL, S.; GIESE, R.; EBELR, D. Chemical and mineralogical characteristics of French green clays used for healing. ***Clays and Clay Minerals***, v. 56, p. 437–452, 2008.

World Health Organization, WHO. **Trace elements in human nutrition and health**, Geneva. p. 343 . 1996.

YUAN, C.; SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; LIANG, L.; JIANG, G. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. ***Environment International***, v. 30, p. 769-783, 2004.