



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais

Dissertação de Mestrado

TEMA:

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos.

Autor: Pascoal José Cossa

Maputo Julho de 2025



FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais

Dissertação de Mestrado

TEMA:

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

Autor: Pascoal José Cossa

Supervisores: Professor Doutor Carvalho Madivate

Prof. Doutor Arão Manhique

Prof. Doutor Alcides Siteo

Maputo, Julho de 2025

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, saúde e inteligência suficiente para perceber a natureza e o mundo ao meu redor. Meu agradecimento especial vai também para:

- a) Os meus pais, José Tonela Jonasse (em memória) e Vitória Tomás Sauté, além de todos os meus irmãos: Ana José Cossa, Alberto José Cossa, Zeca José e Tomé José Cossa (em memória).
- b) Aos meus sobrinhos, de modo geral, expresso minha gratidão.
- c) Aos meus supervisores, Professor Doutor Carvalho Madivate, Prof. Doutor Arão João Manhique e Prof. Doutor Alcides Siteo, pelo acompanhamento dedicado ao longo de minha trajetória acadêmica.

Minhas palavras de agradecimento também se estendem a todos os docentes do curso de Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais, pelo conhecimento compartilhado e pelas experiências trocadas, meu muito obrigado.

Um forte abraço também ao Prof. Doutor Amadeu dos Muchangos (Departamento de Geologia) e ao Licenciado Amândio Moniz, da Delegação dos Recursos Minerais de Lichinga, pela disponibilidade na coleta das amostras utilizadas na preparação dos provetes.

Agradeço ao Laboratório de Análise de Difração de Raios-X (XRD Analytical and Consulting cc), na África do Sul, em Pretória, na pessoa da Doutora Sabine Verryn, pelos ensaios de análise mineralógica por Difração de Raios-X.

A todos os colegas do curso de Mestrado de 2019, pela troca de informações científicas, discussões na resolução de problemas de aprendizagem, e pelas experiências compartilhadas durante a formação, envio um forte abraço.

Reconhecendo que posso ter esquecido de citar pessoas e instituições que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, envio meus sinceros agradecimentos a todos que fazem parte do meu bem-estar físico e mental. Este trabalho é dedicado a vocês, especialmente à minha esposa Rabia Gabriel Ali Brahimo, cuja presença constante e amorosa foi um pilar fundamental ao longo deste percurso.

Declaração de Honra

Declaro, com minha honra e responsabilidade, que o presente trabalho intitulado “Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos Obtidos” é de minha autoria exclusiva. Afirmo, com plena convicção, que este estudo resulta de minhas próprias investigações e nunca foi submetido a qualquer Instituição de Ensino Superior para grau acadêmico. Além disso, declaro que todas as informações, dados e análises neste documento são originais e refletem meu esforço e dedicação, de acordo com as normas de ética e integridade acadêmica.

(Pascoal José Cossa)

Dedicatória

Aos meus pais, José Tonela Jonasse (em memória) e Vítoria Tomás Sauté, pelo ensinamento de que a escolaridade é o caminho mais adequado para enfrentar os desafios da vida. Dedico este trabalho, com muito amor e carinho, à minha querida esposa, Rabia Gabriel Ali Brahimo. Seu apoio firme e encorajamento contínuo foram essenciais para a realização desta pesquisa. Sua paciência, compreensão e amor me deram força para superar obstáculos e continuar nos momentos mais difíceis. Além de ser minha inspiração, Rabia Gabriel Ali Brahimo teve um papel importante ao me oferecer feedback valioso e ao participar de discussões que enriqueceram este estudo. Sou eternamente grato pela sua presença constante e pela energia positiva que ela trouxe à minha vida durante toda a elaboração deste trabalho.

Resumo

As argilas são materiais extremamente versáteis e de grande valor cultural, empregadas na fabricação de cerâmicas, materiais de construção e aplicações médicas. Este estudo investiga a riqueza mineral de Moçambique, analisando argilas de três províncias: Niassa (Cerâmica de Niassa), Gaza (Macupulane) e Inhambane (Mutamba). Nosso objectivo é identificar suas propriedades únicas e determinar sua segurança para uso em utensílios domésticos. A pesquisa visa entender a composição dessas argilas e responder a uma questão importante: os produtos cerâmicos utilizados pela população local são seguros para preparar e armazenar alimentos?

Utilizamos técnicas clássicas como difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e análise termogravimétrica (TGA) para caracterizar detalhadamente as amostras. Essas análises revelaram uma composição predominantemente de quartzo, caulinite e esmectite, com diferenças marcantes entre as fontes. A presença de metais pesados, como arsénio (As) e cádmio (Cd), foi uma descoberta importante, levando-nos a estudar como fatores como temperatura de queima e uso repetido influenciam a liberação desses elementos na água e nos alimentos. Os resultados indicam que, embora algumas argilas tenham excelentes propriedades tecnológicas, outras requerem cuidados especiais para evitar riscos à saúde. A avaliação do risco toxicológico revelou dados preocupantes: em algumas condições, a exposição crônica a metais pesados, liberados por esses utensílios, pode superar os limites seguros definidos pela OMS, principalmente para crianças. Essa descoberta não só suscitou preocupações com as práticas tradicionais, como também abriu portas para soluções inovadoras, como tratamentos térmicos otimizados e a mistura estratégica de argilas para diminuir a lixiviação de contaminantes. Além disso, surgiram possibilidades de aplicações de alto valor, como nas indústrias cosméticas e farmacêuticas, onde a pureza e as propriedades específicas dessas argilas podem ser mais bem aproveitadas.

Este trabalho além da caracterização mineralógica e representa um passo importante para a valorização segura e sustentável dos recursos naturais de Moçambique. Ao combinar conhecimentos tradicionais com técnicas analíticas modernas, contribui não só para a segurança alimentar das comunidades locais, mas também estabelece fundamentos para o desenvolvimento de novas indústrias baseadas nesses materiais. artesanal

Palavras-chave: Argilas, cerâmica, biossegurança, metais pesados, Moçambique

Abstract

Clays are among the most versatile and culturally important materials in human history, used for ceramics, construction, and medicine. In this study, we investigate the mineral resources of Mozambique by analysing clays from Niassa (Cerâmica de Niassa), Gaza (Macupulane), and Inhambane (Mutamba). Our goal is to identify their unique characteristics and assess their safety for use in household utensils. We aim to understand their composition and address a key question: are these locally used ceramic products safe for food preparation and storage?

Using techniques like XRD, XRF, and TGA, we carefully analysed the samples, identifying a composition mainly of quartz, kaolinite, and smectite, with notable differences across sources. The detection of heavy metals such as arsenic (As) and cadmium (Cd) prompted us to explore how firing temperature and repeated use influence the release of these elements into food and water. Our findings showed that while some clays have excellent technological properties, others need special handling to mitigate health risks.

The toxicological risk assessment revealed concerning results: under specific conditions, prolonged exposure to heavy metals from these utensils may exceed the safe limits set by the WHO, particularly for children. This finding not only raises concerns about traditional practices but also presents opportunities for innovative approaches, such as improving thermal treatments or strategically blending clays to minimise contaminant leaching. Additionally, there is potential for these clays to be utilised in premium applications within the cosmetic and pharmaceutical sectors, where their purity and unique properties can be more effectively leveraged.

This work extends beyond simple mineralogical characterisation; it marks a vital step towards the safe and sustainable valorisation of Mozambique's natural resources. By integrating traditional scientific knowledge with modern analytical methods, we not only promote food safety in local communities but also establish the groundwork for developing new industries based on these materials. The findings emphasise the urgent need for public policies to regulate artisanal.

Keywords: Clays, ceramics, biosafety, heavy metals, Mozambique

Índice

Agradecimentos	i
Declaração de Honra.....	ii
Dedicatória.....	iii
Resumo	iv
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	x
1. Introdução	5
1.1. Justificativa	7
1.1.1. Hipóteses.....	7
1.2. Objectivos	8
1.2.1. Objectivo Geral.....	8
1.2.2. Objectivos específicos	8
2. Revisão bibliográfica	9
2.1. Argilas	9
2.1.1. Composição química das argilas	10
2.1.2. Propriedades das argilas.....	10
2.1.3. Propriedades dos principais argilominerais.....	10
2.1.4. Características físicas e químicas importantes dos materiais argilosos	11
2.2. Classificação das argilas	12
2.2.1. Argila refractária	12
2.2.2. Argila da china ou Caulim	13
2.2.3. Argila de bola ou argila plástica (Ball-clay)	14

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

2.2.4.	Argilas bentoníticas ou descorantes	14
2.2.5.	Argilas Comuns	15
2.3.	Principais Grupos dos Minerais Argilosos.....	15
2.3.1.	Grupo da Caulinite	15
2.3.2.	Grupo da Illite ou das Micas	17
2.3.3.	Grupo das Esmectites	18
2.4.	Transformação de minerais argilosos e sua utilização em outras indústrias.....	19
2.4.1.	Fabricação de produtos argilosos	21
3.	Efeitos dos metais pesados à saúde humana	23
3.1.	Propriedades da cerâmica	24
4.	Metodologia aplicada no trabalho.....	25
4.1.	Amostragem	25
4.1.1.	Pré-tratamento das amostras	25
4.1.2.	Procedimentos experimentais	26
4.2.	Caracterização das amostras de argilas.....	27
□	Caracterização mineralógica.....	27
□	Caracterização Química	27
□	Caracterização térmica.....	27
4.2.1.	Determinação do pH.....	28
4.3.	Ensaaios de queima.....	28
4.3.1.	Preparação de provetes.....	29
4.3.2.	Optimização da temperatura de queima.....	29
4.3.3.	Tempo de queima	30
4.4.	Processamento das argilas.....	30
4.4.1.	Caracterização físico-química.....	30

***Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da
Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos***

4.5.	Verificação da biossegurança dos produtos cerâmicos.....	32
4.5.2.	Determinação de metais nas amostras	33
4.5.3.	Leitura das amostras	34
4.5.4.	Condições de leitura das amostras em ICP-OES.....	34
4.5.6.	Análise estatística dos dados.....	37
5.	Resultados e Interpretação	37
5.1.	Caracterização mineralógica por difração de raio-X.....	38
5.2.	Caracterização química por fluorescência de raio-X	41
5.2.1.	Metais Pesados em Argilas: Riscos, Dualidades e Implicações para a Saúde Humana	43
5.2.2.	A Dualidade dos Metais: Nutrientes vs. Tóxicos	44
5.2.3.	Comparação com Padrões Internacionais de Segurança.....	45
5.3.	Propriedades Físico-Químicas das Argilas: pH, CTC e ÁSS.....	46
5.4.	Análises diferencial e térmica: DTA/TGA	48
5.4.1.	Principais efeitos térmicos identificados	48
5.4.2.	Interpretação dos Dados e Relevância Industrial	49
5.5.	Análise dos teores de metais pesados lixiviados.....	51
5.6.	Avaliação da exposição diária a metais pesados em água fervida em potes de argila.....	61
6.	Conclusões e Recomendações	65
6.1.	Conclusões.....	65
6.2.	Recomendações	66
	Referências bibliográficas.....	67

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina de caulinite (Adaptado por Rupias, 2016)	16
Figura 2: Estrutura cristalina da illite (Rupias, 2016).....	17
Figura 3: Estrutura cristalina de esmectite (Prado, 2011)	19
<i>Figura 4: Localização Geográfica das Áreas de Estudo Macupulane, Mutamba e Niassa.....</i>	<i>25</i>
Figura 5: Fluxograma dos procedimentos experimentais adoptados na investigação	26
Figura 6: Determinação do pH em suspensão de argila durante a caracterização físico-química.....	28
Figura 7: Produção e moldagem de provetes de argila para ensaios físico-mecânicos e térmicos realizados no laboratório de caracterização de materiais.	29
Figura 8: Ensaios de queima dos provetes.....	30
Figura 9: Determinação de metais pesados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.....	34
Figura 10: Difractogramas das amostras de argilas.....	39
Figura 11: TG das amostras de argilas de AG001, A002A, A002B, A002E, A003, A004, GN e NA.....	49
Figura 12: DTA da argila de AG001, A002A, A002B, A002E, A003, A004, GN e NA	49
Figura 13: Recipientes de cerâmicos de GN, NA e AG004	51
Figura 14: Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Pb, Se e Zn lixiviadas da potes de argila de AN(Mutamba) para água fervida a partir de 3, 4 e 5h durante 3 ciclos consecutivos.....	56
Figura 15: Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Pb, Se, e Zn lixiviados de pote de argilas de cerâmica de Niassa para água fervida de 3h, 4h e 5h durante 3 ciclos	58
Figura 16: Estimativa dos valores da dose diária (EDI) para (a) As e (b) Cd.....	62

Índice de Tabelas

Tabela 1: Processos que ocorrem no interior de um material cerâmico durante a queima (Cavalcante, 2005).....	22
Tabela 2: Metais Tóxicos e Suas Formas Reativas (Balduino, 2016)	24
Tabela 3: resumo das condições de leitura usadas em ICP-OES	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4: Valores TDI e RfD	37
Tabela 5: Composição mineralógica das amostras	39
Tabela 6: Composição química das amostras estudadas	43
Tabela 7: Composição elementar de elementos traços	44
Tabela 8: Comparação das concentrações de metais pesados nas argilas com os limites da Organização Mundial da Saúde (OMS).....	45
Tabela 9: CTC e SSA das amostras obtidos com o método de adsorção do azul-de-metileno	46
Tabela 10: Principais fenômenos identificados	48
Tabela 11: Resultados da Análise de Variância (ANOVA) sobre a Lixiviação de Metais Pesados para temperatura de queima (FT:800, 900 e 1000 °C), Uso repetitivo (RU:1-3 ciclos), fonte de argilas (CS: GN, NA e AG004) tempo de ebulição (BT: 3, 4 e 5h)	59
Tabela 12: Valores de EDI, HQ e HI de metais pesados em água fervida em potes de argila de amostras de Macupulane, Mutamba e C. de Niassa.....	64

Siglas e Abreviaturas

GN– Amostra de Macupulane

AN–Amostra de Mutamba

AG002E- Amostra de rio Lichamange a leste

AG003- Amostra de Maniamba

AG004- Amostra de cerâmica de Niassa

DTA – Análise Térmica Diferencial (do inglês Differential Thermal Analysis)

CP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

ASTM–Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)

Materials);

EDI – Ingestão Diária Estimada (do inglês Estimated Daily Intake)

HQ – Quociente de Perigo (do inglês Hazard Quotient)

HI – Índice de Perigo (do inglês Hazard Index)

RfD – Dose de Referência (do inglês Reference Dose)

TDI – Ingestão Diária Tolerável (do inglês Tolerable Daily Intake)

NOAEL – Nível de Efeito Adverso Não Observado (do inglês No Observed Adverse Effect Level)

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês Environmental Protection Agency)

OMS – Organização Mundial da Saúde

LOI – Perda por Ignição (do inglês Loss on Ignition)

BT– Tempo de ebulição

FT– Temperatura de queima

RU– Uso repetitivo

CS– Fonte de origem

Wt.% –Porcentagem em massa

1. Introdução

As propriedades das argilas estão estreitamente relacionadas à sua composição. Na sociedade atual, a demanda por argilas tem aumentado consideravelmente, consolidando-as como minerais industriais vitais para o futuro. Além de seus usos tradicionais, as argilas são largamente empregadas na produção de papel, tintas, plásticos, cerâmica, fluidos de perfuração, ligantes de fundição, catalisadores, agricultura, construção civil, ninhos para animais domésticos e como absorventes de óleo e água em processos de derramamento, entre outros. Novos campos de aplicação continuam a ser descobertos, ampliando ainda mais as possibilidades de uso das argilas. (Moraes *et al.*, 2017).

A aplicação cerâmica permaneceu a principal consumidora de materiais argilosos em todo o mundo (Diko *et al.*, 2011; Schoonheydt, 2016). Com o tempo, a argila também se tornou indispensável para a vida moderna. É hoje material constituinte essencial de borracha e cosméticos (Schoonheydt, 2016). Estas novas aplicações das argilas são mais lucrativas que a simples aplicação na cerâmica vermelha. Por exemplo, algumas argilas tratadas atingem valores 50 vezes superiores aos das argilas brutas no mercado internacional. Estes são os casos da utilização das argilas nas áreas da indústria farmacêutica, da cosmética e da purificação da água. De grande importância para o futuro próximo é o potencial de algumas argilas serem dispersas como partículas unitárias do tamanho de nanômetros numa fase de polímero, formando materiais nanocompósitos com propriedades superiores (Bergaya e Lagaly, 2013a).

A adequação de diferentes argilas em diferentes aplicações é fortemente dependente de sua composição mineralógica e química (elementar), propriedades físicas, estrutura, comportamento plástico e térmico. A composição mineralógica e sua forma estrutural definem as diferentes propriedades das argilas. Assim, cada argila carrega em si propriedades distintas, tais como elevada área superficial, excelente capacidade de troca catiónica, plasticidade, dentre outras. Estas variações são resultado das variadas condições geológicas de formação, o que contribui para o grande número de espécies de argila (Bergaya *et al.*, 2006 ; Balduino, 2016).

Esta variação de condições de formação leva ao surgimento de impurezas na forma de sais e minerais residuais e materiais amorfos que podem conferir propriedades especiais às argilas. Se a

presença de minerais pode ser, por um lado, benéfica, por outro, pode constituir um motivo de preocupação para a saúde. Alguns metais que podem ocorrer em argilas são perniciosos à saúde, como é o caso do amianto e da sílica, que afetam o sistema respiratório, e da ocorrência de elementos radioativos, entre outros (Summa, 2007). Desta forma, parece importante conhecer a composição das argilas para aferir a sua aplicabilidade em determinadas áreas.

O país conta com várias ocorrências de materiais argilosos que são usados quase exclusivamente para a produção de tijolos e de utensílios domésticos (painéis, alçapões, panelas, entre outros). A utilização na produção de utensílios de cozinha pressupõe um controlo da sua composição química, para limitar a contaminação química por via alimentar. A confeção de alimentos nestes recipientes e/ou sua conservação, incluindo água e bebidas, pode propiciar a lixiviação de alguns metais para os alimentos. Apesar de não ser conhecida a composição destas argilas, que de certa maneira estão ligadas à alimentação, pois os utensílios produzidos são usados na preparação e conservação de alimentos, água e bebidas. Na região sul de Moçambique, destacam-se as argilas de Mutamba (Inhambane) e de Macupulane (Gaza), notáveis pela aplicação artesanal na produção de recipientes cerâmicos. Já na região norte, especialmente no Lago Niassa (província de Niassa), há relatos da ocorrência de argilas verdes que, segundo Balduino, apresentam propriedades medicinais promissoras, sugerindo possibilidades terapêuticas que merecem investigação científica aprofundada.

Pretende-se neste trabalho estudar estas três argilas e avaliar o seu potencial tecnológico, como contribuição para a valorização destas argilas e também como contributo para a produção de conhecimento sobre suas qualidades. Por esta razão, pretendeu-se avaliar, para além do potencial tecnológico, a biossegurança dos produtos obtidos a partir destas três argilas.

1.1. Justificativa

As argilas de Macupulane e Mutamba são atualmente utilizadas pelas comunidades locais para a produção de tijolos de construção e utensílios domésticos, como alguidares, painéis de barro e potes. Embora essas atividades sejam economicamente significativas para a região, existem alternativas de aplicação dessas argilas que podem proporcionar maiores benefícios econômicos às populações locais. Em particular, essas argilas têm potencial para serem utilizadas nas indústrias tecnológicas de maior valor agregado, como a farmacêutica e a cosmética, onde podem ser empregadas na formulação de produtos cosméticos e medicamentos (Awoyama *et al.*, 2021).

A instalação de uma unidade de pré-processamento dessas argilas nas áreas de ocorrência permitiria a separação da fração mais fina para aplicações tecnológicas avançadas, enquanto a fração menos adequada poderia continuar a ser utilizada na olaria e na produção de cerâmica vermelha. Além disso, é fundamental avaliar a biossegurança dos utensílios de barro produzidos, dado que a composição química das argilas pode influenciar a saúde dos usuários.

Considerando que estes utensílios são utilizados na preparação e armazenamento de alimentos e bebidas, é crucial verificar a capacidade das argilas de reter elementos potencialmente nocivos à saúde humana. Esta avaliação deve levar em conta as condições de uso, como cozedura, moagem e conservação de água e bebidas, para garantir a segurança dos produtos finais e prevenir a lixiviação de componentes prejudiciais.

1.1.1. Hipóteses

- ⇒ As argilas das regiões de Niassa, Gaza e Inhambane possuem características mineralógicas e químicas distintas que determinam suas propriedades tecnológicas e potencial de aplicação em diferentes setores industriais.
- ⇒ O processo de queima em temperaturas elevadas ($>1000^{\circ}\text{C}$) reduz significativamente a lixiviação de metais pesados dos produtos cerâmicos para alimentos e água.
- ⇒ As argilas com menor teor de metais pesados e características mineralógicas específicas apresentam potencial para aplicações de maior valor agregado, como na indústria farmacêutica e cosmética.

1.2.Objectivos

1.2.1. Objectivo Geral

⇒ Avaliar o potencial tecnológico de três argilas nacionais: a argila do Lago (Niassa), de Macupulane (Manjacaze-Gaza) e de Mutamba (Inhambane), e a biossegurança dos seus produtos cerâmicos.

1.2.2. Objectivos específicos

- ⇒ Determinar a composição mineralógica e química destas argilas.
- ⇒ Optimizar parâmetros de queima e formulações para reduzir riscos, mantendo a funcionalidade, com potencial para aplicações cosméticas/farmacêuticas.
- ⇒ Estudar a biossegurança dos utensílios cerâmicos mediante ensaios de lixiviação em condições de uso realistas (OMS);

2. Revisão bibliográfica

2.1. Argilas

Argila é uma rocha sedimentar que compõe a maior parte da crosta terrestre. Consiste em partículas extremamente finas que, ao serem misturadas com a quantidade certa de água, se tornam plastificadas, e endurecem ao secar ou quando expostas a determinadas condições calcinadas (Teixeira-Neto e Teixeira -Neto, 2009; Elgamouz *et al.*, 2019).

No conceito moderno, as argilas são vistas como compostos principalmente por partículas extremamente pequenas de um ou mais componentes de um grupo chamado argilominerais. Esses argilominerais são alumino-silicatos hidratados e/ou contendo magnésio, organizados em folhas tetraédricas ou octaédricas, conectadas por átomos de oxigênio que ocupam os vértices, enquanto alumínio e silício ficam nos centros do poliedro (Elgamouz *et al.*, 2019). As argilas possuem níveis significativos de ferro, níquel, cromo e outros catiões na estrutura única dos argilominerais, o que confere uma capacidade de troca reversível para catiões orgânicos, inorgânicos e organometálicos (Teixeira-Neto and Teixeira -Neto, 2009).

A argila apresenta, como minerais principais, os chamados argilominerais, que compõem a sua fração mais fina. A fração grosseira é composta de minerais acessórios como quartzo, barite, feldspatos, micas, entre outros (De Sena, 2003; Prado, 2011).

Existem vários tipos de minerais argilosos que ocorrem naturalmente como minerais puros. No entanto, minerais comuns de argila geralmente existem na natureza como misturas de frações de argila pura como illite, caulinite e esmectite, além de várias impurezas como quartzo, calcite e restos orgânicos, alguns desses materiais podem conferir plasticidade e dureza quando as amostras são secas. Do ponto de vista geológico, minerais comuns de argila são utilizados para descrever minerais de diferentes origens, idades e composições (Prado, 2011; Elgamouz *et al.*, 2019).

O valor comercial de qualquer mineral argiloso depende principalmente de suas propriedades físicas, como plasticidade, resistência, retração, faixa de vitrificação, refratariedade, cor da superfície calcinada, porosidade e capacidade de adsorção (Elgamouz *et al.*, 2019).

2.1.1. Composição química das argilas

A análise química das argilas identifica a presença de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3), cal (CaO), magnésia (MgO), alcalis (Na_2O e K_2O), anidrido carbônico (CO_2) e anidrido sulfúrico (SO_3). A sílica constitui geralmente entre 40% e 80% do total da matéria-prima. Apesar de ser indesejável uma alta percentagem de areia livre de sílica, às vezes ela é adicionada para reduzir a retração durante a queima e aumentar a resistência ao calor. A alumina costuma variar de 10% a 40%, enquanto o óxido férrico geralmente não supera 7%. Este último é um factor crucial na coloração do produto final cozido. Além disso, tende a diminuir o ponto de fusão argilas (Moreno *et al.*, 2016; Prado, 2011),

2.1.2. Propriedades das argilas

De acordo com Bergaya e Lagaly (2013b), os minerais da argila são caracterizados por certas propriedades, incluindo as seguintes:

- ⇒ A existência de vários tipos de superfícies: superfícies externas basais (planas) e de arestas, bem como superfícies internas (intercalares).
- ⇒ A facilidade com que a superfície externa, e muitas vezes também a interna, pode ser modificada (por adsorção, troca iônica);
- ⇒ Plasticidade e endurecimento por secagem ou queima; isso se aplica à maioria (mas não a todos) dos minerais argilosos.
- ⇒ A anisotropia das camadas ou partículas.

2.1.3. Propriedades dos principais argilominerais

Segundo De Oliveira, (2008) as propriedades dos principais argilominerais são descritas da seguinte maneira:

- ⇒ **Caulinite:** mineral branco, de partículas cristalinas em placas hexagonais, corresponde à fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estruturalmente, é composta de camadas de silicato formadas por uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e outra de octaedros de alumínio e hidroxilos unidos por fracas ligações de hidrogênio.

- ⇒ **Montmorilonite:** mineral hidratado, de partículas muito finas, de fórmula teórica $4\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO, CaO, Na₂O e K₂O.
- ⇒ **Vermiculite:** silicato altamente hidratado de alumínio e de magnésio (podendo conter cálcio e níquel), apresentando-se em placas paralelas hexagonais. A fórmula atribuída à vermiculite é $4\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.6.\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Existem na forma microscópica e macroscópica.
- ⇒ **Clorite:** nome inicialmente usado para indicar um grupo de silicatos hidratados de cor verde. Geralmente não apresentam uso industrial, podendo fazer parte dos argilominerais constituintes das argilas comuns para cerâmica vermelha.
- ⇒ **Sepiolite:** argilomineral magnesiano, é um material terroso ou fibroso, formado de silicato de magnésio hidratado, fórmula química $2\text{MgO}.3\text{SiO}_2.2$ ou $4\text{H}_2\text{O}$.
- ⇒ **Paligorsquite:** representa uma família de hidrossilicatos de estrutura fibrosa, formando séries isomórficas entre dois membros-limite: um limite aluminoso e outro magnesiano.

2.1.4. Características físicas e químicas importantes dos materiais argilosos

As argilas possuem diversas características que podem ser destacadas. (Murray, 2006; Rupias, 2016):

- | | |
|--|---|
| ⇒ Percentagem de grão (+ 44 mm) | ⇒ Mineralogia |
| ⇒ Tamanho, forma e distribuição das partículas | ⇒ Área de superfície, carga e química |
| ⇒ pH | ⇒ Capacidade de identificação de troca iónica |
| ⇒ Brilho e cor | ⇒ Capacidade de sorção |
| ⇒ Reologia | ⇒ Dispersabilidade |

2.2. Classificação das argilas

As argilas são categorizadas com base em suas propriedades físicas e químicas, que estão directamente ligadas às suas principais utilizações. Segundo (Murray, 2006; Cogo, 2011; Rupias, 2016) existem alguns factores que controlam as propriedades que uma determinada argila possui, como:

- i) A composição mineralógica qualitativa e quantitativa dos argilominerais e dos não-argilominerais e a distribuição granulométrica das partículas;
- ii) Teor em electrólitos quer dos cationes trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente;
- iii) Natureza e teor dos componentes orgânicos, e
- iv) As características texturais da argila, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silificação e outros.

Uma abordagem sobre classificação de argilominerais para a maior parte das argilas utilizadas pela indústria cerâmica, com base na cor após queima em atmosfera oxidante. São tidas em consideração argilas diversas com aplicações nas três indústrias a saber: cerâmica branca, cerâmica vermelha ou estrutural e refractários seguem a seguinte classificação (Cogo, 2011; Rupias, 2016):

⇒ Argilas comuns ou diversas	⇒ Argilas plásticas	⇒ Argilas refratárias
⇒ Argilas descorantes ou bentoníticas	⇒ Caulim ou argila da china	

2.2.1. Argila refractária

Segundo (De Sena, 2003), a argila refratária é assim denominada devido à sua resistência térmica. Suas características físicas variam significativamente, apresentando desde texturas muito plásticas

e finas até composições mais grossas, frequentemente associadas a depósitos de carvão mineral. Apresentam geralmente alguma proporção de ferro e se encontram associadas a depósitos de carvão. São utilizadas nas massas cerâmicas, dando maior plasticidade e resistência em altas temperaturas, bastante utilizadas na produção de placas refractárias que actuam como isoladores em revestimento para fornos.

As argilas refractárias caulínicas e ou halloísiticas, são importantes para a fabricação de materiais refractários, sendo que seus principais tipos (De Sena, 2003):

- ⇒ **Sílica-aluminosa:** argila caulíníticas e ou halloisíticas, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 46\%$ após a calcinação
- ⇒ **Aluminosa:** argila caulínítica com gibsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 46\%$ após a calcinação, plástica ou não e refractaria com temperatura mínima 1435°C ;
- ⇒ **Argila altamente aluminosa:** contém hidróxido de alumínio, plástica após calcinação $\text{Al}_2\text{O}_3 > 46\%$.

Essa diferenciação é decorrente da composição mineralógica básica: caulinite, halloisite, gibsita, ilite e esmectite, além de quartzo, sílica coloidal e matéria orgânica. Em termos gerais, são argilas sedimentares compostas essencialmente pela caulinite, com teores variáveis de gibsita, o que confere o carácter refractário. Outra utilidade das argilas caulinites (fonte de Al_2O_3 e SiO_2) é como matéria-prima para o cimento, ao qual conferem considerável qualidade, excepção feita a argilas com alto teor de ferro, principalmente no caso de cimento branco (De Sena, 2003).

2.2.2. Argila da china ou Caulim

É uma argila primária usada na fabricação de massas para porcelanas. Tem coloração branca e funde a 1800°C . Possui pouca plasticidade e deve ser moldada em moldes ou formas, pois não é possível moldá-la manualmente. (De Sena, 2003).

O caulim é um dos mais sofisticados minerais industriais e de ampla utilização industrial. As principais propriedades de interesse industrial deste material são: inércia química, alvura, boa capacidade de enchimento (filling) e cobertura (coating), baixa abrasão, baixa condutividade termoelétrica, boa dispersão em meio fluido, baixo custo de produção (De Sena, 2003).

O caulim, seja natural ou calcinado, é o principal enchimento usado em diversas indústrias, incluindo papel, borracha (natural e sintética), laminados, fios (como carga inerte), polímeros, plásticos, tintas (bases de PVA, resinas acrílicas, esmaltes e vernizes), insecticidas (como dispersante), fertilizantes (também como dispersante), além de ser um dos minerais inertes mais utilizados na indústria de cosméticos e farmacêutica. (De Sena, 2003).

2.2.3. Argila de bola ou argila plástica (Ball-clay)

São argilas altamente plásticas, com tonalidade azulada ou negra. Têm uma forte contração durante a secagem e a queima. Geralmente contêm argilo-minerais do grupo da caulinite, como caulinite, diquite, halloisite, nacrite e anauxite. Sua alta plasticidade faz com que não possam ser trabalhadas sozinhas, pois tornam-se pegajosas ao contato com água. Essas argilas são principalmente usadas na fabricação de louças de mesa, sanitários e porcelanas elétricas. (De Sena, 2003).

2.2.4. Argilas bentoníticas ou descorantes

Termo usado na indústria de óleos para se referir a argilas activadas (com ou sem tratamento ácido) que podem adsorver e absorver materiais coloridos. São também chamadas de clarificantes, adsorventes, absorventes e terra fuller. Sua composição mineralógica é principalmente composta por argilo-minerais do grupo da esmectite, além de argilo-minerais mistos, como illite-montmorilonite. (De Sena, 2003).

A bentoníte (designação comercial) pertence ao grupo da montmorilonite (ou esmectite). É usada como agente atribuidor de viscosidade, de tixotropia e impermeabilizante às lamas. Comercialmente são classificadas em argilas que incham (bentonites sódicas - adsorvem muita água entre suas folhas, aumentando de volume) e argilas que não incham (bentonites cálcicas ou magnesianas). Na perfuração de petróleo, especialmente em água doce, são usadas as bentonites sódicas, enquanto para a água salgada, prefere-se a atapulgite, uma argila fibrosa e com estrutura de inossilicato. A bentoníte também é utilizada na fabricação de pelotas de finos de minério de

ferro, devido a suas propriedades aglomerantes e como filler (carga mineral) em absorventes de insecticidas.

Como descorante é utilizada na indústria de óleos e gorduras alimentares, óleos minerais, de limpeza e detergentes e na produção de enxofre, é um dos melhores clarificantes quando tratada com HCl ou H₂SO₄, assim também é o caso da atapulgite. Como ligante é utilizada em obras civis e em fundição e como agente tixotrópico na indústria de tintas e vernizes e em sondagens.

2.2.5. Argilas Comuns

Esta categoria engloba a matéria-prima da cerâmica vermelha (telhas, manilhas, tubos), cerâmica estrutural (tijolos) e cerâmica de revestimento vermelha. Outras aplicações industriais secundárias são: pozolanas naturais, agregados leves e fabricação de cimento. Dentre os litotipos, pode-se destacar uma grande variedade de sedimentos consolidados ou não, como argilas de várzea, argilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos. Os minerais comuns nestas argilas sedimentares geralmente são: a caulinite e a illite, e a montmorilonite subordinada, mas também as espécies mistas são comuns.

2.3. Principais Grupos dos Minerais Argilosos

2.3.1. Grupo da Caulinite

O grupo da caulinite tem sido designado por autores ingleses como grupo das kandites, um acrónimo construído a partir das iniciais de três das espécies que o integram: a caulinite, a nacrite e a dickite (Prado, 2011; Rupias, 2016).

O grupo da caulinite inclui os minerais dioctaédricos (caulinite, dickite, nacrite e halloysite) e trioctaédricos (antigorite, chamosite, crisotile e cronstedtite). Os associados do grupo da esmectite incluem os minerais dioctaédricos (montmorilonite, beidellite e nontronite) e os minerais trioctaédricos (hectorite – rico em Li (lítio), saponite – rico em Mg e sauconite – rico em Zn), sendo a montmorilonite o mineral mais comum nos depósitos económicos do grupo da esmectite. No grupo da illite estão os minerais micacêneos, dioctaédricos. Os membros do grupo da clorite

incluem brunsvigite, chamosite, clinocloro, cookeíte, diabantite, nimite, pennantite, ripidolite, sheridanite e thuringite (Prado, 2011; Rupias, 2016).

A estrutura cristalina da caulinite é 1:1, ou seja, a unidade estrutural primária é composta por uma folha octaédrica ligada a uma folha tetraédrica formando a lamela 1:1. A caulinite é caracterizada pela distância interplanar basal em torno de 7Å (Figura 1). A unidade estrutural básica corresponde à composição química $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Teixeira-Neto and Teixeira-Neto, 2009; Prado, 2011; Rupias, 2016).

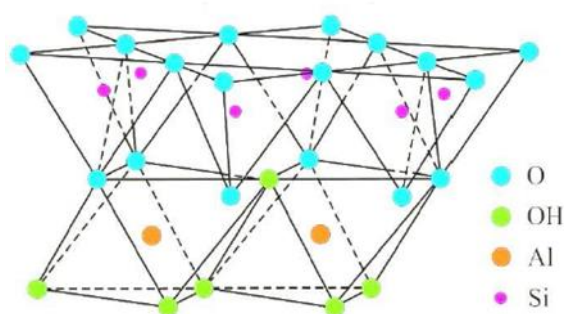


Figura 1: Estrutura cristalina de caulinite (Adaptado por Rupias, 2016)

A caulinite forma-se em condições de meteorização química intensa das rochas, em superfície, o que acontece em climas quentes e temperados, com humidade acentuada e boa drenagem, em especial sobre litologias ricas em feldspatos alcalinos, como granitos, sienitos, gnaisses, etc., sendo vestigial sobre rochas básicas e ultrabásicas (Rupias, 2016). O tempo tem influência na sua representatividade em alteritos e solos, pois a formação desta espécie exige um período de tempo considerável, permanecendo estável, mesmo que as condições ambientais retrocedam. Esta estabilidade mantém-se nos sedimentos que, geralmente, acaba por constituir, após transporte mais ou menos longo. Este quadro explica o porquê de a caulinite ser abundante e característica das regiões quentes e húmidas da cintura intertropical e dos grandes fundos marinhos dessas latitudes.

Outra espécie afim da caulinite é a haloisite. Nesta espécie, as camadas estruturais estão separadas por moléculas de água alojadas no espaço intercalar, o que faz aumentar a respectiva equidistância basal para um valor na ordem dos 10Å e provoca o enrolamento das lamelas que adquirem, assim, ao microscópio electrónico, a configuração de tubos e, por vezes, de esferas. Associada a caulinite, a haloisite foi já referenciada como argila de alteração em traquitos.

Segundo (Rupias, 2016) são raras e, em geral, associadas os jazigos hidrotermais, a dickite e a nacrite são duas espécies com as mesmas camadas estruturais da caulinite, mas com empilhamento diferentes.

2.3.2. Grupo da Illite ou das Micas

Os minerais do grupo da illite são constituídos de duas folhas, uma interna tetragonal de sílica e outra central octaédrica e são os mais frequentes nas argilas. A illite em composição química e estruturalmente muito semelhante à da montmorilonite, porém a diferença é que há uma substituição maior de alumínio por silício e o catião neutralizante é o potássio, contém, no entanto, menos potássio e mais água do que esta mica dioctaédrica. No grupo, cada camada estrutural, de tipo 2:1, é constituída por duas folhas tetraédricas unidas por uma folha dioctaédrica (Figura 2). Nos centros dos octaedros, os iões Al^{3+} , podem ser parcialmente substituídos por outros iões, como Mg^{2+} , e/ou Fe^{2+} , gerando edifícios com composições afins das micas trioctaédricas, como a biotite (Fe^{2+} e Mg^{2+}) e a flogopite (apenas Mg^{2+}). Nas folhas tetraédricas, um quarto dos iões Si^{4+} estão substituídos por iões Al^{3+} , criando-se um déficit de valência que é, na maioria dos casos, compensado pela introdução de iões K^+ no espaço entre camadas. Mais raramente, essa substituição pode ser feita por Na^+ . Assim a fórmula química da illite pode escrever-se: $\text{K}_x (\text{Al}, \text{Mg})_4 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_{4-n} \text{H}_2\text{O}$, com $x < 1$ e sua distância interplanar basal fixa de 10,1 Å (Prado, 2011; Rupias, 2016).

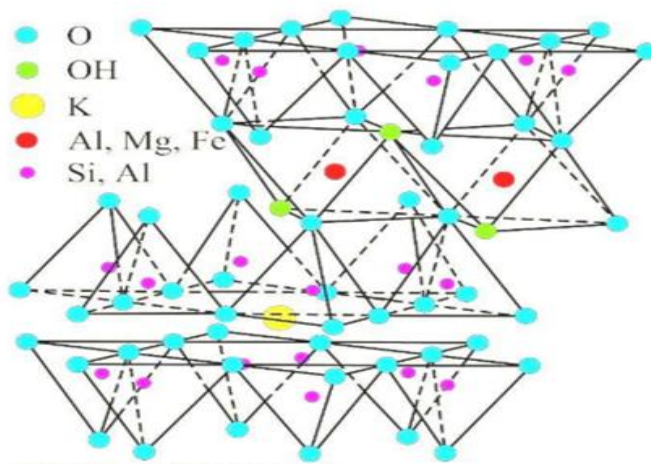


Figura 2: Estrutura cristalina da illite (Rupias, 2016)

Segundo (Prado, 2011; Rupias, 2016), a ilite é o argilomineral dominante nos sedimentos correlativos de períodos de instabilidade tectónica, em associação quer a climas frios, quer a outros de tendência árida, durante os quais predomina a meteorização mecânica. A ilite é comum nas capas de alteração (arenas, saibros) e nos solos sobre rochas ácidas, todavia, em ocorrências sobre rochas básicas e ultrabásicas, é substituída pela vermiculite.

Contudo, se o potássio (K^+), na ilite, for substituído por sódio (Na^+), gera-se a bramalite e se o alumínio (Al^{3+}) octaédrico for trocado com o ferro, forma-se grauconite. Do grupo da ilite fazem ainda parte outros filossilicatos raros ou praticamente inexistentes entre as rochas argilosas. Entre eles destaca-se a pirofilite. Semelhante às micas, nesta espécie, cuja fórmula é $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, não revela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e, assim, não admite iões alcalinos nos espaços entre camadas estruturais. Da mesma família, merece referência o talco, de fórmula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, considerado o equivalente trioctaédrico da pirofilite.

2.3.3. Grupo das Esmectites

Os minerais do grupo das esmectites apresentam uma distância interplanar basal em torno de 14-15 Å, tendo a montmorilonite uma unidade estrutural básica constituída de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com um alumínio central formando a lamela 2:1 (Figura 3), com o silício no centro das respectivas unidades estruturais, unidas por uma folha octaédrica, cujos catiões mais comum são o Al^{3+} e o Mg^{2+} , o que permite definir esmectites di e trioctaédricas. Entre as camadas estruturais alojam-se alguns catiões de troca, além de moléculas de água, o que pode fazer variar a equidistância basal entre 12,5 e 15,5 Å (Teixeira-Neto and teixeira-Neto; Prado, 2011; Rupias, 2016).

A montmorilonite tem forte presença de ligas, é caracterizada pela alta plasticidade e consequentemente tem uma tendência em causar trincas de secagem. Ao ser humidificada, expande-se, ocorrendo um inchamento (afastamento das camadas), e ao sofrer aquecimento, se contrai, podendo observar o seu trincamento. A fórmula teórica do grupo da montmorilonite é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (n =água interlamelar), porém os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos catiões trocáveis (Prado, 2011).

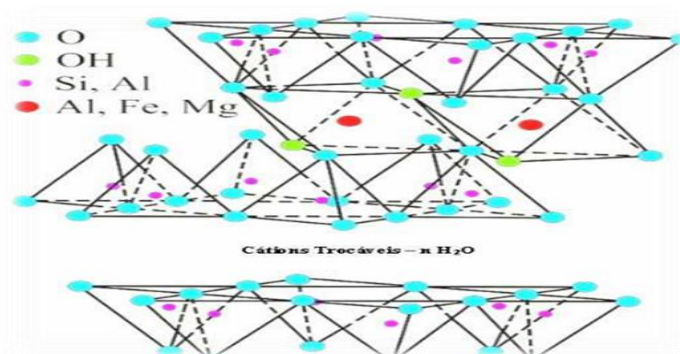


Figura 3: Estrutura cristalina de esmectite (Prado, 2011)

A composição química das esmectites, de expressão teórica $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$, varia consoante as substituições possíveis entre o silício e o alumínio nas folhas tetraédricas, ou alumínio, magnésio, cálcio e ferro, etc., na folha octaédrica. Uma tal mobilidade confere aos argilominerais deste grupo uma elevada capacidade de troca catiónica, sendo os catiões Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} os mais facilmente permutáveis. Para além da montmorilonite, conhecida como a espécie mais importante e representativa deste grupo, destacam-se a beidelite (com predomínio octaédrico de Al^{3+}), a nontronite (com predomínio octaédrico de Fe^{3+}), a saponite e a stevensite (com predomínio octaédrico de Mg^{2+}) e a hectorite, rica em magnésio (Mg^{2+}) e lítio (Li^+). Estes termos designam espécies ideais porque, na realidade, o que a natureza nos oferece são séries isomorfas, tais como as séries dioctaédrica da montmorilonite-beidelite e da nontronite-beidelite e a série trioctaédrica da stevensite-saponite (Rupias, 2016).

2.4. Transformação de minerais argilosos e sua utilização em outras indústrias

Os minerais argilosos contêm elementos essenciais para a vida e, em particular, para os seres humanos, também esses materiais podem ser obtidos facilmente e são encontrados em qualquer parte do mundo.

De acordo com (Moraes *et al.*, 2017), os minerais argilosos são componentes mais abundantes e quimicamente activos do mundo dos minerais superficiais, são a chave para entender os vínculos

entre a natureza (vida), seu substrato (essencialmente silicatos) e o domínio do ecossistema total pelo homem.

Como já mencionado, os minerais argilosos são materiais particularmente versáteis devido à sua alta capacidade de troca catiónica, enorme área superficial, capacidade de dilatação, capacidade de laminação, não abrasividade, maciez e pequeno tamanho de suas partículas, que são naturalmente carregadas e, portanto, interagem via relativamente forças eletrostáticas fortes (Moraes *et al.*, 2017).

Quando dispersos na água, o meio torna-se viscoso e pode exibir várias respostas reológicas possíveis, como plasticidade, pseudoplasticidade, tixotropia, dilatação, etc. Esses materiais ocorrem naturalmente em muitas cores diferentes e podem ser aplicados na pele ou mucosas para tratamento estético (Moraes *et al.*, 2017).

A alta capacidade de troca catiónica de minerais argilosos permite que eles sejam organofilizados para aprimorar suas propriedades para ser utilizada em indústrias farmacêuticas e cosméticas. Por esse método, os minerais argilosos podem ser transformados em novos materiais, abrindo a possibilidade de novas aplicações (Teixeira-Neto and Teixeira -Neto, 2009). Os minerais de argila que foram submetidos ao processo de organofilização são denominados organoclays e são sintetizados por meio de trocas de catiões na estrutura em camadas. As aplicações dos organoclays estão de acordo com as suas propriedades; eles podem funcionar como “adsorventes, agentes de controlo reológico, tintas, graxas, cosméticos, produtos para cuidados pessoais, fluidos de perfuração de poços de petróleo, nanocompósitos polímero-argila, agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e suporte para catalisadores (Teixeira-Neto and Teixeira -Neto, 2009; Prado, 2011).

A inserção de moléculas estranhas nas camadas de um mineral argiloso é limitada por sua capacidade de troca catiónica. Os minerais da argila são hidrofílicos, mas isso diminui com o tamanho crescente dos catiões trocáveis, tanto na série dos catiões alcalinos quanto dos alcalinoterrosos. A hidrofobicidade é alcançada por troca com catiões orgânicos como o alquilo amónio (Teixeira-Neto and Teixeira -Neto, 2009; Moraes *et al.*, 2017). A inserção de moléculas não apenas altera a estrutura química de um mineral argiloso, mas também aumenta o espaçamento

basal entre as camadas. Isso afecta as propriedades do material, particularmente a capacidade de adsorção (Jaber e Miehé-Brendlé, 2009).

As esmectites são particularmente úteis para a organofilização, especialmente montmorilonite e também hectorite, que já estão sendo organofilizadas por algumas empresas para fins comerciais. Outros tipos de minerais argilosos também estão sendo investigados para uso em organofilização, como sepiolites e mica sintética (Jaber e Miehé-Brendlé, 2009).

Os minerais de argila também podem ser utilizados para melhorar a qualidade ambiental, pois podem funcionar como catalisadores em reações químicas naturais. Além disso, a argila é usada em uma enorme variedade de processos industriais em diversas indústrias, como a indústria de tintas, cerâmica e indústria de petróleo, onde especialmente o mineral de argila montmorilonite encontra aplicações como fluido de perfuração devido à sua capacidade de inchamento e propriedade higroscópica (Prado, 2011; Moraes *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, houve um interesse crescente na utilização de minerais argilosos como transportadores de medicamentos que podem ser adsorvidos e liberados posteriormente em locais-alvo do corpo humano, permitindo assim a entrega controlada de ingredientes activos. Essa ideia também foi considerada para aplicações em terapia gênica e vacinas. Além disso, a interação de medicamentos com biomoléculas e minerais argilosos pode ser útil para determinar o impacto de pesticidas e medicamentos residuais no meio ambiente (Moraes *et al.*, 2017).

2.4.1. Fabricação de produtos argilosos

Nesta classe as argilas são a matéria-prima mais utilizada. Quando a argila é misturada com água na proporção adequada forma-se uma pasta plástica que é muito suscetível à moldagem. A peça moldada é submetida à secagem e de seguida queimada a uma temperatura elevada para melhorar a sua resistência mecânica (Cavalcante, 2005).

As matérias-primas no estado em que são extraídas geralmente são submetidas a uma operação de moagem ou trituração, seguida por peneiramento o que origina um produto pulverizado que possui

uma faixa desejada de tamanho de partículas. A preparação da massa cerâmica argilosa consiste na mistura de argila, água e resíduos, quando aplicáveis (Machado and Torquetti, 2013).

A moldagem hidroplástica é uma técnica amplamente usual para a conformação de produtos argilosos. A técnica de moldagem hidroplástica mais comum é a extrusão, onde a massa cerâmica plástica rígida é forçada através de um bocal apropriado ao tipo de peça a ser produzida. Tijolos, tubos, blocos cerâmicos e azulejos são geralmente fabricados utilizando a técnica de moldagem hidroplástica (Machado and Torquetti, 2013).

A secagem consiste no acondicionamento das peças para a diminuição do teor da humidade, podendo ser secagem natural ou artificial. Nos estágios iniciais do processo de secagem, as partículas de argila estão separadas umas das outras por uma fina película de água, porém com o progresso da secagem ocorre a contracção de volume por causa da remoção da água e consequente diminuição da separação interpartículas (Callister e Rethwisch, 2017).

Após a secagem os produtos são geralmente queimados a uma temperatura entre 800 e 1000 °C. A temperatura na qual a fase líquida se forma é reduzida pela adição de agentes fundentes, como feldspato. A queima ocorre em três fases:

- ⇒ Aquecimento da temperatura ambiente até à temperatura desejada;
- ⇒ Patamar de queima (tempo em que o material fica na temperatura especificada);
- ⇒ Arrefecimento até temperaturas inferiores a 200 °C.

Geralmente durante a etapa de queima, os processos físicos e as reacções térmicas que ocorrem no interior do material cerâmico obedecem às sequências estabelecidas na Tabela 1.

Tabela 1: Processos que ocorrem no interior de um material cerâmico durante a queima (Cavalcante, 2005).

Temperatura (°C)	Processos físicos e/ou químicos
Até 110	Eliminação da água de capilaridade e amassadura
200 – 300	Perda da água adsorvida e endurecimento da argila
400 – 800	Perda da água de constituição, combustão da matéria orgânica, decomposição da pirite (FeS ₂) em óxido de ferro (Fe ₂ O ₃), decomposição dos hidróxidos e transformação do quartzo α em quartzo β
800 – 950	Calcinação dos carbonatos e decomposição dos sulfetos e início da formação da mulite e da fase vítrea (compactação)

A partir de 950

Formação de mais vidro pela dissolução de feldspatos que aglomera as partículas menos fusíveis (ex: quartzo) dando, após o arrefecimento, dureza, resistência e compactação

3. Efeitos dos metais pesados à saúde humana

Alguns metais são considerados essenciais à vida na terra, por oferecer as quantidades necessárias para a manutenção saudável do ciclo vital. Porém, quando presentes em concentrações superiores as consideradas naturais podem causar danos irreversíveis a diferentes espécies e para o próprio homem, devido à questão da toxicidade que está relacionada à dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração ou absorção (Balduino, 2016).

Os metais pesados são considerados expressivos poluentes do ecossistema, devido a sua reactividade, toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade. Desta forma, tem-se aumentado o interesse em conhecer a relação entre esses elementos e algumas doenças, como também os motivos pelos quais a acumulação e toxicidade vêm aumentando nos últimos anos (Balduino, 2016)

Os metais pesados constituem enorme preocupação à saúde humana pelos seus efeitos devastadores e por geralmente não serem dissolvidos pelo organismo o que pode causar uma acumulação de teores inaceitáveis no organismo. A Tabela 2 apresenta de maneira resumida, os efeitos de alguns metais pesados à saúde humana.

Dentre os metais pesados referenciados pela Tabela 2, o mercúrio (Hg) é o mais perigoso e tóxico. Este pode ser encontrado em diferentes formas: elementar ou inorgânico, sob forma de sais e orgânico mais especificamente o metil mercúrio $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (Holmes *et al.*, 2009).

O metil mercúrio é tóxico, afecta o sistema nervoso, imunológico, cardiovascular e reprodutivo. O mercúrio inorgânico afecta o sistema nervoso central causando problemas neurológicos (tremor, insónia, polineuropatia, parestesia, labilidade emocional, irritabilidade, fraqueza, dor de cabeça), causa anemia progressiva, distúrbios gastrointestinais. A exposição de alto nível de metil mercúrio pode causar retardamento mental. O Hg pode ainda causar, arritmia e cardiomiopatia (Holmes *et al.*, 2009).

Uma exposição maior ao vapor do mercúrio elementar, tem como principal efeito o surgimento de sintomas respiratórios tais como: tosse, dor infernal de caixa. O mercúrio elementar tem também o poder de atravessar a parede da placenta, podendo desta forma afectar o feto em crescimento. Os efeitos do Pb, Ba, Cd, Cr e Zn são descritos por (Balduino, 2016).

Tabela 2: Metais Tóxicos e Suas Formas Reativas (Balduino, 2016)

Metais	Efeito à Saúde
Pb	As suas formas orgânicas são mais tóxicas e facilmente absorvidas pelo trato gastrointestinal, afectando os rins, sistema nervoso e risco de cancro
Ba	Provoca distúrbios gastrointestinais
Cd	Afecta o fígado, os rins, os ossos e a circulação, todas as sua formas são toxicas precisam de atenção
Cr	Afecta o fígado, os rins e a circulação
Zn	Provoca queda no sistema imunológico

3.1. Propriedades da cerâmica

A qualidade dos produtos cerâmicos está diretamente ligada às propriedades mineralógicas e tecnológicas da argila empregada como matéria-prima. Como propriedades mineralógicas podem-se citar a granulometria, o peso específico real dos grãos, a plasticidade e o limite de liquidez. Como propriedades tecnológicas podem ser citadas a retração linear, a perda de massa, a absorção de água, a porosidade aparente, a massa específica aparente e a resistência mecânica (Kohl *et al.*, 2015).

4. Metodologia aplicada no trabalho

4.1. Amostragem

As amostras de argilas foram colhidas em três pontos de Moçambique, concretamente na província de Gaza (Macupulane), em Inhambane (Mutamba) e no Niassa (Lago Niassa). Após a colheita, as amostras foram conservadas em sacos plásticos, à temperatura ambiente e transportadas para o Departamento de Química, onde decorreu a parte experimental. As amostras foram identificadas de acordo com a proveniência e ponto de colheita, com as coordenadas registadas por GPS.

4.1.1. Pré-tratamento das amostras

Após a colheita, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento que consiste na secagem ao ar livre, seguida de retirada de materiais indesejados (material vegetal, etc.). As amostras secas, foram trituradas e depois peneiradas. As argilas tratadas foram conservadas em frascos e sacos plásticos.

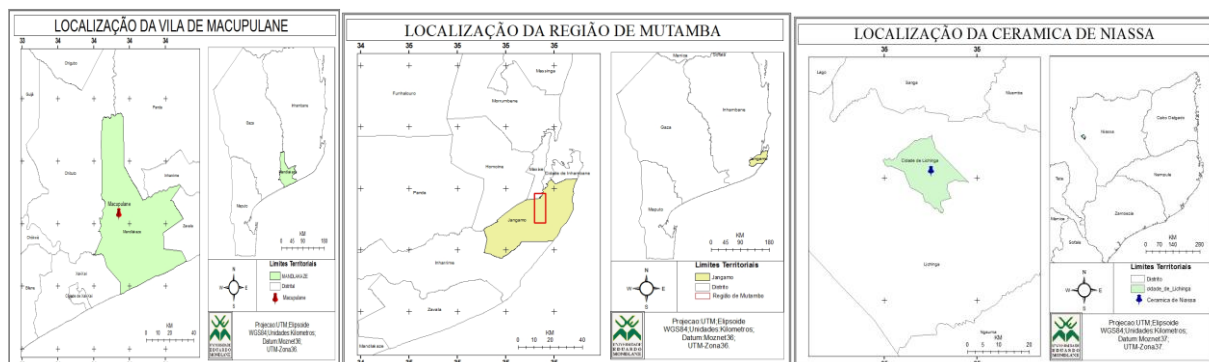


Figura 4: Localização Geográfica das Áreas de Estudo Macupulane, Mutamba e Niassa

4.1.2. Procedimentos experimentais

A metodologia adoptada para o alcance dos objectivos definidos incluiu basicamente os seguintes passos:

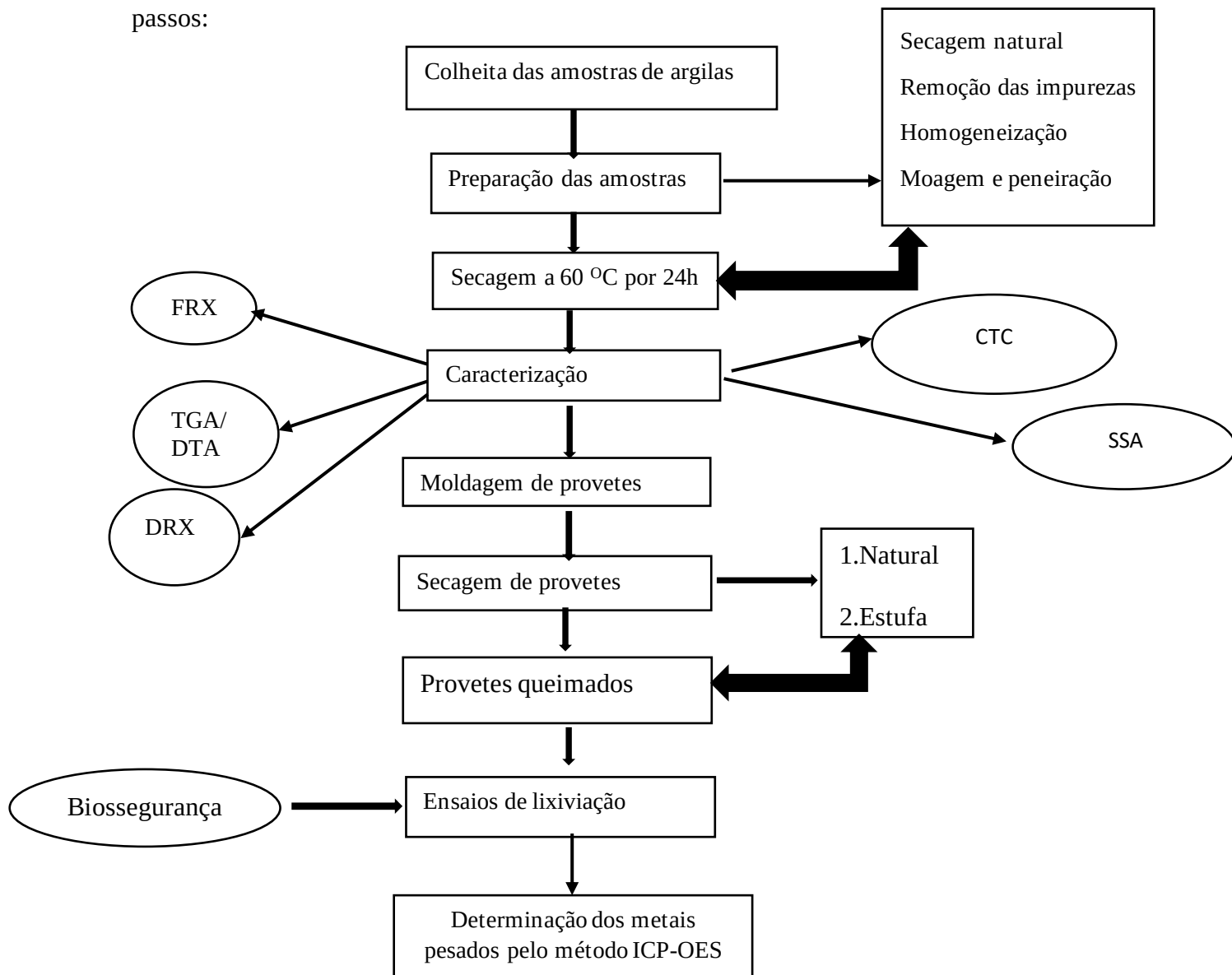


Figura 5: Fluxograma dos procedimentos experimentais adoptados na investigação

4.2. Caracterização das amostras de argilas

Após o pré-tratamento, as amostras das argilas foram submetidas a caracterização Mineralógica, Química e Físico-Mecânica.

❖ Caracterização mineralógica

A análise mineralógica das argilas foi feita por difracção de raios X (DRX) para a identificação de fases presentes. As condições experimentais incluirão a fenda receptora colocada em $0,040^\circ$; área de contagem foi de 5 a 70° na escala 2θ ; e tempo de contagem foi de 1,5 s.

As quantidades relativas das fases presentes nas amostras (percentagem por peso) foram estimadas usando o método de refinamento de Rietveld. O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difractograma a um padrão de interferência permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

❖ Caracterização Química

A caracterização química foi feita por método de fluorescência de raios-X (XRF), que compreendeu a determinação dos elementos presentes nas amostras na forma de óxidos dos elementos que compunham as amostras de argilas.

❖ Caracterização térmica

Os comportamentos térmicos da amostra de argila foram analisados usando o método de análise termogravimétrica (TGA¹) e de análise térmico diferencial (DTA²). O método de TGA permitiu analisar o comportamento térmico durante o aquecimento, indicando as regiões de perda (ou ganho) de massa. O método de DTA permitiu identificar as regiões de ocorrência de fenómenos térmicos (endotérmicos e exotérmicos) como mudanças de fase, cristalização, entre outros. As

¹ Thermogravimetric analyses (em inglês)

² Thermal differential analyses (em inglês)

análises foram realizadas nas condições de seguintes etapas: atmosfera de ar, na velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto e taxa de aquecimento de 25 a 800 °C.

4.2.1. Determinação do pH

Foi pesada cerca de 20g da amostra de argila e transferida para um frasco bem etiquetado e adicionada 50 ml de água destilada, repetiu-se o mesmo processo para todas as amostras. A mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético de marca Swipe (figura 5) na ordem de 120 minutos a uma rotação de 300 rpm.

Foi calibrado o aparelho de medição do pH usando as soluções tampões com pH que variaram de 4-7.



Figura 6: Determinação do pH em suspensão de argila durante a caracterização físico-química

4.3. Ensaio de queima

Para analisar as condições ótimas de produção de materiais cerâmicos a partir das argilas estudadas, foram produzidos provetes para testagem do seu desempenho mecânico. Os testes aplicados permitiram correlacionar a resistência dos materiais com variáveis térmicas, como temperatura e tempo de queima, que foram sistematicamente optimizadas para favorecer a densificação, reduzir a porosidade e garantir estabilidade dimensional.

4.3.1. Preparação de provetes

Os provetes foram preparados usando um molde prismático (figura 7). Os provetes primeiro foram secados ao ar livre por oito dias, procedendo-se à mudança da posição exposta de duas em duas horas, aumentando gradualmente este tempo até que se fizesse duas vezes (de 12 em 12 horas) por dia. Após esta secagem ao ar livre, os provetes foram transferidos para uma estufa onde foi continuado o processo de secagem a 110 °C por 24 horas.

Após a secagem na estufa, os provetes foram arrefecidos, pesados e medidas para determinação da retração linear. Depois das medições, os provetes foram levados à mufla para a queima.



Figura 7: Produção e moldagem de provetes de argila para ensaios físico-mecânicos e térmicos realizados no laboratório de caracterização de materiais.

4.3.2. Optimização da temperatura de queima

A temperatura de queima foi realizada no intervalo de 800 a 1000 com intervalos de 50 °C. Para o ensaio da queima, os provetes foram colocados no forno frio, que depois foi ligado de forma a

iniciar o aquecimento até a temperatura desejada (Figura 7). Este procedimento evitou rachaduras que poderiam ocorrer nos provetes como resultado do choque térmico. Depois do tempo (3 horas) requerido para a queima, a mufla foi desligada de forma a permitir um arrefecimento gradual.



Figura 8: Ensaio de queima dos provetes

4.3.3. Tempo de queima

O efeito do tempo de queima foi estudado no intervalo de 30 a 180 minutos, usando intervalos de 30 minutos. O procedimento foi o mesmo usado no ensaio de otimização da temperatura de queima.

4.4. Processamento das argilas

4.4.1. Caracterização físico-química

As propriedades físico-químicas das argilas determinadas neste estudo foram pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial específica (SSA). A CTC e a SSA foram determinadas pelo método do azul de metileno de acordo com os procedimentos especificados na norma ASTM C837-09. O procedimento consistiu na preparação de uma suspensão de argila (relação 2:10, argila:água) e na adição de corante azul de metileno (1,5 g/L) à suspensão de argila previamente preparada sob agitação em um agitador magnético a 500 rpm. Após cada 3 minutos de agitação,

uma gota da mistura foi coletada em um papel de filtro Whatman 113 e o final do processo foi determinado pelo aparecimento de um halo azul claro ao redor da mancha azul escura no papel de filtro. Após o aparecimento do halo, o teste foi encerrado e o volume de azul de metileno utilizado para formar o halo foi registrado para fins de cálculo do CEC e da SSA da argila, de acordo com as Eqs. (4) e (5) (ASTM, 2008).

$$CTC = \frac{V \times C}{M} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

V- Volume da solução do azul de metileno em litro (L)

C- Concentração normal da solução de azul de metileno (g/L)

M- Massa molar do metileno em quilogramas (Kg)

$$SSA = \frac{V \times m \times 130 \times 10^{-20} \times 6,02 \times 10^{23}}{m_a \times M \times 1000} \quad (5)$$

Onde:

V – Volume dsolução do azul de metileno em litro (L)

m – Massa do adsorvente em g

m_a – Area ocupada por uma molecula de adsorvato (em $\frac{A^2}{moleculas}$)

6,02x10²³ – Numero de Avogadro $\frac{moleculas}{mol}$

130x10⁻²⁰ – Factor de conversao de A² para m²

O pH das amostras foi determinado em suspensão aquosa utilizando água desionizada, seguindo a metodologia descrita por Abii e Nwosu, (2009). As medições foram realizadas com um pHmetro HANNA Edge HI2002-02, previamente calibrado com soluções padrão Titrisol (pH 4,0 e 7,0), apresentando uma precisão de ±0,05 unidades de pH. Para a análise, aproximadamente 20 g de cada amostra de argila (<2 mm) foram pesados em frascos plásticos com tampa de rosca, aos quais

foram adicionados 50 mL de água desionizada. Os frascos foram então vedados e a suspensão foi homogeneizada num agitador magnético por 15 minutos. Após a agitação, as amostras foram abertas e o pH foi medido imediatamente com o eletrodo imerso na fase líquida.

4.5. Verificação da biossegurança dos produtos cerâmicos

Para avaliar a biossegurança dos materiais cerâmicos produzidos, realizou-se um experimento controlado com argilas de três regiões de Moçambique: Macupulane (Província de Gaza), Mutamba (Província de Inhambane) e cerâmica de Niassa (Província de Niassa). A seleção das amostras levou em conta a representatividade geográfica e o uso tradicional das argilas em cada região.

Foram produzidos 27 espécimes (Figura 6) para cada província, os quais foram queimados em três temperaturas distintas (800, 900 e 1000 °C) para simular diferentes condições de processamento. Após a queima, os espécimes foram submetidos a um rigoroso protocolo de preparação, incluindo lavagem repetida com água destilada (pH 7) e secagem.

No ensaio de lixiviação, os vasos cerâmicos foram preenchidos com água desionizada até 90% de sua capacidade e submetidos a aquecimento a 100 °C por períodos de 3, 4 e 5 horas. Após o resfriamento, a água foi filtrada (membrana de 0,45 µm) e armazenada em frascos de polietileno a 4 °C para preservação das amostras. Um subconjunto das amostras foi reaquecido por dois dias consecutivos para avaliar o efeito do uso repetido. Paralelamente, foi mantido um controle negativo utilizando água desionizada não exposta aos materiais cerâmicos.

Este protocolo experimental permitiu uma avaliação sistemática da libertação de metais pesados a partir das matrizes argilosas, fornecendo dados relevantes para a análise do potencial impacto ambiental e na saúde humana associado ao uso desses materiais cerâmicos.

4.5.1. Análise de metais pesados em água fervida por ICP-OES

As concentrações de arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), chumbo (Pb), selênio (Se) e zinco (Zn) lixiviados na água após a ebulição nas panelas de barro foram analisadas

utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, modelo ICPE-9800 Series, Shimadzu, Kyoto, Japão). As condições de análise foram as seguintes:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| ⇒ Potência do plasma: 1,20 Kw | ⇒ Fluxo de gás de plasma: 10,00 L/min |
| ⇒ Fluxo de gás auxiliar: 0,60 L/min | ⇒ Fluxo de gás de transporte: 0,70 L/min |

Para a calibração do equipamento, foi preparada uma curva de calibração a partir de uma solução-mãe multielemento padrão de 100 µg/mL (Custom Made Multi-Element Standard; matriz: 5% HNO₃; material de referência aquoso certificado; Spectroscopic Solutions de Bruyn; Chemists for Chemists; Ultraspec; Sanas). O procedimento de preparação das soluções padrão foi o seguinte:

- Foram pipetados volumes de 20, 40, 60, 80, 160 e 250 µL da solução-mãe em tubos de centrifugação de 50 mL.
- Foram adicionados 1,65 mL de HNO₃ a 65% em cada tubo.
- Foi completado o volume com água desionizada, obtendo-se soluções padrão com concentrações de 40, 80, 120, 160, 320 e 500 ppb.

Para a análise das amostras de água aquecida, foram retirados 10 mL de cada amostra, aos quais foi adicionada a mesma quantidade de HNO₃ (10 mL). Em seguida, as amostras foram lidas diretamente no ICP-OES.

Esse método permitiu a determinação precisa das concentrações de metais pesados lixiviados, fornecendo dados essenciais para avaliar a segurança e o impacto ambiental do uso de painéis de barro.

4.5.2. Determinação de metais nas amostras

As amostras foram transferidas para copos de Teflon, onde foram digeridas adicionando 1 mL de água desionizada, 2 mL de ácido perclórico (HClO₄) a 2% e 3 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Depois, foram aquecidas em uma placa elétrica a 90 °C até quase secar. O procedimento foi repetido até obter soluções límpidas. Em seguida, as soluções foram filtradas

usando papel de filtro Whatman com poros de 185 µm, transferidas para balões volumétricos de 50 mL e completadas com água desionizada.

4.5.3. Leitura das amostras

As soluções obtidas foram levadas para leitura em espectrometria de emissão por plasma acoplado indutivamente “ICP-OES”, como mostra a figura 9.



Figura 9: Determinação de metais pesados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

Cálculos:

$$Teor \left(\frac{mg}{Kg} \right) = \frac{C_i \times V_{amostra}}{m} \quad 6$$

Onde:

C_i - e a concentração da leitura da amostra do elemento em mg/ml
V - Volume da solução final preparada
M - massa da amostra pesada , em Kg

4.5.4. Condições de leitura das amostras em ICP-OES

Para a leitura das amostras em ICP-OES, foram preparadas as curvas de calibração a partir das concentrações de padrões, e cada metal foi determinado em comprimento de onda específico, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Resumo das condições de leitura dos metais pesados no ICP-OES

Metal	Intervalos de concentrações de calibrações ($\frac{mg}{L}$)	Comprimento de onda λ em nm
Cd	1	226.502
Cr	2	267.716
Cu	3	213.598
Pb	4	216.999
Zn	5	202.548

4.5.5. Avaliação de riscos à saúde associados à ingestão de metais pesados

Os riscos toxicológicos associados ao consumo de água contaminada por metais pesados lixiviados de utensílios cerâmicos foram avaliados mediante abordagem quantitativa. Foram considerados tanto os efeitos carcinogénicos quanto os não carcinogénicos, utilizando como parâmetro fundamental a Ingestão Diária Estimada (EDI).

O cálculo do EDI foi realizado conforme a Equação 6, que integra três variáveis principais: (i) a concentração de cada metal na água (mg/L), (ii) a taxa média de ingestão diária de água (L/dia) e (iii) o peso corporal médio da população de referência (kg).

$$EDI \text{ (mg/kg bw/day)} = \frac{C_{\text{metal}} \times IR \times EF \times ED}{BW \times IR} \quad (7)$$

onde:

C_{metal} – Corresponde à concentração de metais pesados na água (mg/L)

IR – Corresponde à taxa de ingestão hídrica (1,5 para adultos e 0,7 para crianças) (L/dia)

EF - Corresponde à frequência de exposição (350 dias/ano) (dias/ano)

ED- Corresponde à duração da exposição (70 para adultos e 15 para crianças) (anos)

BW- Corresponde ao peso corporal médio (60 para adultos e 15 para crianças) (kg)

TA- Corresponde ao tempo médio de exposição (30×365 para adultos e 6×365 para crianças no caso de efeitos não cancerígenos) (dias)

Os valores obtidos de EDI foram subsequentemente comparados com as doses diárias admissíveis (DDA) estabelecidas pelas diretrizes da Organização Mundial da Saúde e agências reguladoras internacionais, permitindo a classificação do risco toxicológico associado à exposição crônica (WHO, 2007; Munene *et al.*, 2023).

O Quociente de Perigo (HQ - *Hazard Quotient*) foi empregado para avaliar os potenciais efeitos adversos à saúde decorrentes da exposição a substâncias químicas, considerando a relação entre a dose de exposição e o nível de referência para ausência de efeitos adversos observáveis (NOAEL). No contexto deste estudo, os riscos não carcinogênicos associados ao consumo de água aquecida nos recipientes cerâmicos foram quantificados mediante aplicação da Equação 7, que relaciona a Dose Diária Estimada (EDI) com a Dose de Referência (RfD) estabelecida para cada metal pesado analisado.

$$HI = \frac{EDI}{RfD} \quad (7)$$

O Índice de Perigo (HI - *Hazard Index*) foi utilizado para estimar o risco toxicológico cumulativo decorrente da exposição simultânea a múltiplos metais pesados presentes na água aquecida nos recipientes cerâmicos. Este parâmetro foi calculado conforme metodologia estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), empregando a Equação 7, que considera a razão entre a Ingestão Diária Estimada (EDI) e a Dose de Referência Oral (RfD) para cada elemento químico analisado.

Os valores de RfD e Ingestão Diária Tolerável (TDI) específicos para cada metal estudado encontram-se detalhados no Quadro 4. O HI representa a soma dos quocientes de perigo individuais (HQ) para todos os metais avaliados, permitindo uma avaliação integrada do risco toxicológico não carcinogênico associado à exposição combinada a esses contaminantes (USEPA, 2011).

$$HQ = \sum HQ = HQ_{As} + HQ_{Cd} + HQ_{Cr} + HQ_{Pb} + HQ_{Se} \quad (8)$$

Tabela 3: Valores TDI e RfD

Metais pesados	As	Cd	Cr	Pb	Se
TDI (mg, kg⁻¹, dia⁻¹)	0.0021	0.0008	0.3000	0.0036	0.0930
RfD (mg kg⁻¹ dia⁻¹)	0.0003	0.0010	0.0030	0.0035	0.0050

Fonte:(WHO, 2007)

4.5.6. Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados foi realizada utilizando o software SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, versão 24.0, IBM Corp., Nova York, EUA). Os conjuntos de dados foram submetidos à análise de variância multivariada (ANOVA), permitindo a comparação simultânea de múltiplos parâmetros entre os grupos experimentais. Foi adoptado um nível de significância de $\alpha = 0,05$, considerando-se diferenças estatisticamente significativas quando o valor de p obtido foi inferior a este limiar ($p < 0,05$).

Complementarmente, procedeu-se ao cálculo das medidas de tendência central e dispersão, incluindo valores médios e respectivos desvios-padrão como estimativa da incerteza experimental, utilizando o Microsoft Excel 2021 (Microsoft Corp., Redmond, EUA). Esta abordagem metodológica integrada assegurou o rigor analítico necessário para a validação dos resultados obtidos no estudo.

5. Resultados e Interpretação

As amostras argilosas foram submetidas a uma caracterização físico-química abrangente por meio de técnicas analíticas complementares. A difração de raios X (DRX) foi empregada para identificação das fases cristalinas presentes e determinação da composição mineralógica. Paralelamente, a fluorescência de raios X (FRX) permitiu a quantificação da composição elementar dos materiais.

Complementarmente, foi realizada análise termoanalítica combinada, empregando simultaneamente termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). A técnica TGA proporcionou a avaliação do comportamento térmico das amostras mediante aquecimento controlado, permitindo a identificação de efeitos associados a variações de massa (desidratação, decomposição térmica ou oxidação). Por sua vez, a análise térmica diferencial (DTA) possibilitou a detecção de transições térmicas características (endotérmicas e exotérmicas), incluindo mudanças de fase, cristalizações e outras transformações estruturais, por meio do monitoramento dos fluxos de calor diferenciais.

5.1. Caracterização mineralógica por difração de raio-X

A análise dos difractogramas obtidos permitiu realizar uma caracterização mineralógica abrangente das amostras, contemplando tanto a identificação qualitativa das espécies minerais presentes quanto uma avaliação semi-quantitativa de suas proporções relativas. A interpretação sistemática dos picos de difracção, considerando suas posições angulares (2θ).

Conforme mostrado na Figura 8, os difractogramas comparativos evidenciam claramente a distribuição das diferentes fases cristalinas presentes nas amostras analisadas. A sobreposição controlada dos padrões de difracção permitiu uma análise discriminatória das variações composicionais entre os materiais estudados, destacando-se a presença predominante de argilominerais do grupo das caulinites, ilites e esmectites, além de minerais acessórios como quartzo e feldspatos.

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

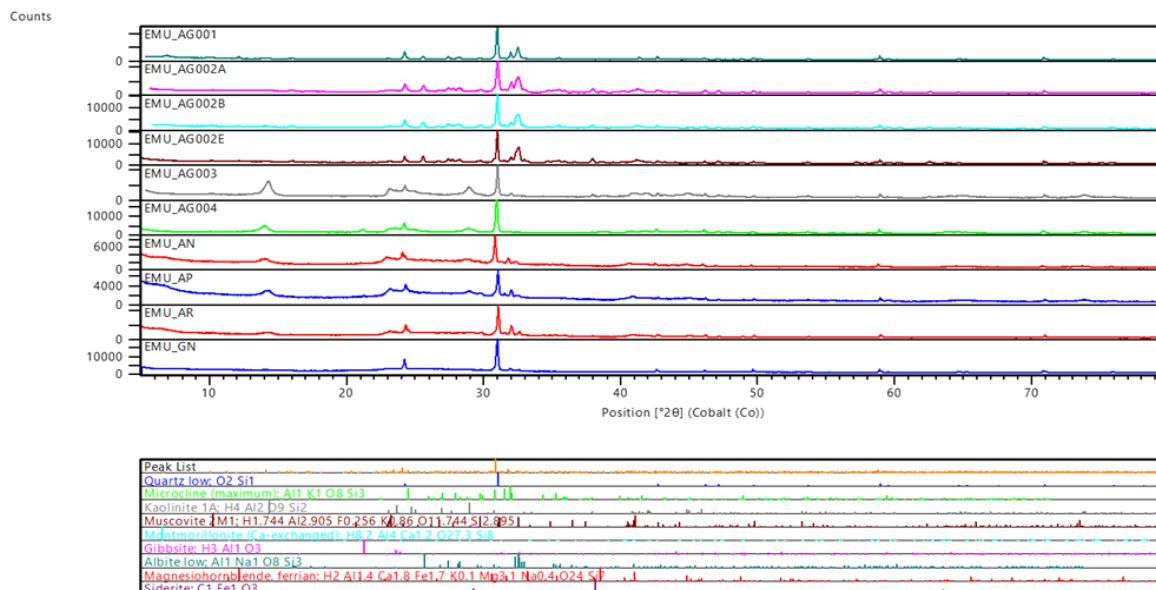


Figura 10: Difractogramas das amostras de argilas

Tabela 4: Composição mineralógica das amostras

	GN	AN	AG001	AG002A	AG002B	AG002E	AG003	AG004
Quartzo	79.7	21.1	46.6	33.6	35.4	29.7	14.9	29.2
Microline	2.1	6.9	12.7	15.6	15.3	16	0.2	0.2
Caulinite	15.2	67.1	1.3	1.6	1.6	1.2	74.7	63.1
Moscovite	0.1	0.7	3.5	9.4	8.1	9.7	6.9	1.3
Gibbsite	0	0	0	0	0	0	0.2	4.5
Plagioclase	1.2	1.6	20.5	29.3	29.8	31.9	2.6	1
Hornblende	0	0	2.8	2.3	2	4.1	0	0
Siderite	0	0.6	0.2	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
Esmectite	1.7	2.1	12.5	7.7	7.4	7	0	0

A análise por difração de Raios X (XDR) das amostras estudadas, conforme apresentado na Tabela 5 e na Figura 8, revelou uma composição mineralógica dominada por quartzo (SiO_2), caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e plagioclase, que são os principais minerais presentes. Os teores desses minerais variam significativamente entre as amostras:

⇒ Quartzo: de 14,9% (amostra AG003) a 79,7% (amostra GN).

⇒ Caulinite: de 1,2% (amostra AG002E) a 74,7% (amostra AG003).

⇒ Plagióclase: de 1% (amostra AG004) a 31,9% (amostra AG002E).

Além desses, foram identificados outros minerais em proporções menores, como microclina (feldspato de potássio), com teores entre 0,2% (amostras AG003 e AG004) e 15,6% (amostra AG002A), e moscovita, variando de 0,1% (amostra GN) a 9,7% (amostra AG002E).

Com a existência de alguns minerais acima identificados apresentam implicações práticas na composição mineralógica dessas argilas sendo assim:

A caulinite é um argilomineral essencial na fabricação de produtos cerâmicos, especialmente aqueles destinados à construção civil. Sua presença é fundamental para conferir plasticidade às argilas, uma propriedade crucial durante o processo de modelagem das peças (Oumar *et al.*, 2022; Ouyang *et al.*, 2021; Sivrikaya *et al.*, 2017).

O quartzo, embora considerado uma impureza nas argilas, desempenha um papel importante como material não plástico e inerte durante a queima. Sua presença ajuda a controlar a contração e a estabilidade dimensional das peças cerâmicas (Oumar *et al.*, 2022; Ouyang *et al.*, 2021; Sivrikaya *et al.*, 2017).

A moscovita, um mineral de textura lamelar, pode causar defeitos nas peças cerâmicas, como fissuras ou descontinuidades. No entanto, quando presente em tamanhos de partícula reduzidos, actua como fundente, auxiliando na sinterização devido à presença de óxidos alcalinos na sua composição (Viera, 2011).

Gibbsite identificada em duas amostras (AG003 e AG004), a gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) contribui para o aumento da refratariedade das argilas, ou seja, sua resistência a altas temperaturas. Além disso, influencia a perda de massa durante a queima, um factor importante no controle do processo de fabricação.

Na análise mineralógica feita foram constatados outros minerais em pequenas quantidades como:

⇒ Horneblenda: Presente em quatro amostras (AG001, AG002A, AG002B e AG002E), com teores entre 2% e 4,1%.

⇒ Siderite: Detectada em teores de até 0,7% (amostra AG004).

⇒ Esmectite: Encontrada em teores que variam de 0% (amostra AG004) a 12,5% (amostra AG001).

A presença e a proporção desses minerais têm implicações directas nas propriedades finais dos produtos cerâmicos. Por exemplo:

⇒ A caulinite e a gibsite são desejáveis para peças que exigem alta resistência térmica e mecânica.

⇒ O quartzo, em quantidades controladas, ajuda a reduzir a contração durante a secagem e a queima.

⇒ A moscovita, embora possa causar defeitos, pode ser benéfica quando utilizada em tamanhos reduzidos, actuando como fundente e melhorando a densificação das peças.

5.2.Caracterização química por fluorescência de raio-X

Os minerais de argila são materiais naturais compostos principalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), magnésia (MgO) e água, com a possibilidade de substituição parcial do alumínio e do magnésio por ferro (Fe) em diversas posições da estrutura cristalina. Além disso, quantidades significativas de potássio (K), sódio (Na) e cálcio (Ca) estão frequentemente presentes, influenciando as propriedades físicas e químicas desses materiais. A análise da composição elementar das amostras, conforme apresentado na Tabela 5, revela uma predominância de silício (7-85% em peso, na forma de SiO_2) e alumínio (5-28% em peso, na forma de Al_2O_3), seguidos por ferro (2-14% em peso, na forma de Fe_2O_3).

O teor de ferro é um factor determinante na coloração das argilas. Amostras com maior concentração de Fe_2O_3 , como AG001 (Depósito do Rio Kwilly), AG002A, AG002B, AG002E (Depósito do Rio Lichamange), AG003 (Depósito de Maniamba) e AG004 (Cerâmica de Niassa), apresentam tonalidades avermelhadas após a queima. Essa coloração é resultado da presença de minerais como a goethita, que contém ferro na sua estrutura. Em contraste, amostras das províncias de Gaza (GN) e Inhambane (AN) apresentam teores mais baixos de Fe_2O_3 , o que sugere uma composição mineralógica distinta. Além do ferro, outros óxidos, como TiO_2 (0,41% a 6%), CaO e MgO , também influenciam as propriedades das argilas. Esses componentes podem modular a cor

final dos produtos cerâmicos, bem como suas características de sinterização e resistência térmica (António e Lagoa, 2017; Celik, 2010; Chandrasekhar e Ramaswamy, 2006; Daghmehchi *et al.*, 2018).

A predominância de SiO_2 (7-85%) e Al_2O_3 (5-16%) nas amostras está associada principalmente à presença de minerais como a caulinita e a halosite, além do quartzo. A caulinite é responsável pelo desenvolvimento da plasticidade das argilas quando misturada com água, uma propriedade essencial para a moldagem de peças cerâmicas. Por outro lado, o quartzo, embora seja uma impureza, actua como material não plástico, reduzindo a contração durante a secagem e a queima (Prado, 2011).

As amostras analisadas apresentaram baixos teores de óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) e óxidos alcalino-terrosos (CaO , MgO), com concentrações variando entre para CaO (0,10% a 3,01%); MgO (0,14% a 1,32%); Na_2O (<0,01% a 3,01%); K_2O (0,21% a 2,3%). Essa composição sugere um comportamento refratário, ou seja, as argilas requerem altas temperaturas para atingir a densificação durante a queima. Esse comportamento é típico de materiais com alta concentração de sílica e alumina, que são estáveis termicamente (Temga *et al.*, 2019).

Além das aplicações tradicionais na indústria cerâmica, as argilas ricas em silício (Si) e alumínio (Al) têm sido amplamente utilizadas em produtos cosméticos e medicinais. Segundo Favero *et al.* (2016), o silício promove a reconstrução dos tecidos da pele, hidratação e redução de processos inflamatórios. Já o alumínio é conhecido por suas propriedades curativas, como a dispersão de pigmentos, hidratação e adsorção de melanina.

Argilas com teores significativos de Si, Al, Fe, Ca, Ti e K são especialmente valorizadas por suas acções bactericidas, regenerativas e antissépticas. Esses materiais contribuem para a renovação celular, adsorção de impurezas, fortalecimento dos tecidos e activação da circulação, tornando-se aliados importantes no cuidado com a pele (Favero *et al.*, 2016).

A perda por ignição (LOI) é um parâmetro crucial para entender o comportamento das argilas durante a queima. Valores elevados de LOI, como os observados nas amostras GN (6,9%), AN (9,42%), AG003 (11,91%) e AG004 (11,71%), estão relacionados a processos como:

⇒ Desidroxilação de minerais ou hidróxidos hidratados.

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

⇒ Oxidação de matéria orgânica.

⇒ Decomposição de carbonatos.

A presença de CaO está directamente associada à decomposição de carbonatos, que contribuem para a perda de massa durante a queima (Baccour *et al.*, 2008; Gayev, 2017).

Tabela 5: Composição química das amostras estudadas

% (MASSA)	GN	AN	AG001	AG002A	AG002B	AG002E	AG003	AG004
Fe ₂ O ₃	1.768	3.372	7.229	12.530	12.865	13.861	12.142	11.815
SiO ₂	84.916	68.765	64.144	54.179	54.025	52.253	44.156	47.107
Al ₂ O ₃	4.916	14.609	14.882	15.838	15.679	15.033	27.565	26.443
K ₂ O	0.731	1.426	2.173	2.321	2.275	2.173	0.924	0.207
P ₂ O ₅	0.014	0.044	0.110	0.473	0.471	0.455	0.14	0.074
Mn ₃ O ₄	0.067	0.018	0.121	0.270	0.281	0.324	0.167	0.085
CaO	0.278	0.450	2.402	2.548	2.560	3.014	0.012	0.101
MgO	0.286	0.477	1.321	1.062	1.088	1.278	0.348	0.144
TiO ₂	0.482	0.411	1.757	4.630	4.877	5.708	3.087	2.192
Na ₂ O	0.299	0.212	2.504	2.686	2.702	3.025	0.039	<0.010
V ₂ O ₅	0.007	<0.004	0.022	0.034	0.037	0.043	0.47	0.032
BaO	0.087	0.032	0.087	0.135	0.131	0.120	0.063	0.015
Cr ₂ O ₃	0.074	0.027	0.025	0.028	0.026	0.033	0.018	0.014
SrO	0.011	0.011	0.051	0.053	0.052	0.060	0.014	0.004
ZrO ₂	0.026	0.018	0.082	0.110	0.114	0.137	0.075	0.064
MnO	0.062	0.017	0.113	0.251	0.261	0.301	0.155	0.079
LOI	6.916	9.842	3.924	3.717	3.673	2.16	11.191	11.716
Total	100.88	99.72	100.83	100.62	100.85	100.4	100.11	99.92
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	17.3	4.71	4.31	3.42	3.45	3.48	1.60	0.27

5.2.1. Metais Pesados em Argilas: Riscos, Dualidades e Implicações para a Saúde Humana

Os metais pesados, embora sejam elementos naturais presentes na crosta terrestre, representam um dos maiores desafios ambientais e de saúde pública do século XXI. Eles são classificados como "riscos químicos inorgânicos" e incluem elementos como manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), cobalto (Co), crómio (Cr), vanádio (V), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), molibdénio (Mo), arsénio (As) selénio (Se), entre outros. Conforme a Tabela 6, esses metais ocorrem naturalmente em argilas e solos (Wuana e Okieimen, 2011), mas suas concentrações são

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

frequentemente amplificadas por actividades humanas, como práticas agrícolas intensivas, descarte inadequado de resíduos domésticos e emissões industriais.

Tabela 6: Composição elementar de elementos traços

Componentes (ppm)	GN	AN	AG001	AG002A	AG002B	AG002E	AG003	AG004
Cr	441	173	177	225	214	268	139	95
Mn	503	141	897	2017	2093	2399	1167	614
Co	32.8	6.4	26.4	32.17	32.04	34.67	48.96	31.96
Ni	35.1	32.8	35.9	37.7	36.4	36.4	65.9	42.5
Cu	9.88	4.34	31.6	38.5	38.3	39.5	92.8	56.5
Zn	18.1	18.6	95.5	179	181	185	158	88.5
Ga	8.58	17.6	25	30.5	29.7	29.1	31.2	23.7
Ge	0.92	0.89	1.58	1.49	1.44	1.4	1.89	1.47
Mo	12.8	1.44	8.84	7.86	7.87	10.8	4.29	5.32
Cd	0.04	0.07	0.09	0.11	0.1	0.11	0.06	0.02
Sn	0.99	1.48	2.29	2.6	2.73	2.9	4.21	2.69
Sb	0.26	0.37	0.29	0.23	0.24	0.23	8.01	0.38
Te	0.03	0.04	0.05	0.08	0.08	0.05	0.06	0.05
W	0.89	0.52	1.47	0.7	0.7	0.84	0.53	0.74
Hg	0.09	0.11	0.09	0.08	0.08	0.08	0.1	0.08
Tl	0.32	0.55	0.38	0.16	0.16	0.131	0.245	0.177
Pb	13.8	16.5	16.9	13.3	13.1	11.9	23.7	15.8
Th	2.88	1.14	4.05	2.11	1.22	1.60	0.35	0.42
U	0.46	2.79	1.42	0.57	0.57	0.51	0.71	0.96
Bi	0.07	0.05	0.1	0.03	0.03	0.03	0.04	0.08
As	2.33	<0.01	6.66	9.50	9.09	9.27	6.28	7.99

5.2.2. A Dualidade dos Metais: Nutrientes vs. Tóxicos

a) Metais Essenciais:

Elementos como ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn) são fundamentais para processos biológicos. Por exemplo:

- ⇒ O Fe é vital para a síntese de hemoglobina.
- ⇒ O Cu actua no funcionamento de enzimas antioxidantes.
- ⇒ O Zn fortalece o sistema imunológico.

No entanto, mesmo esses metais tornam-se prejudiciais em concentrações elevadas, causando toxicidade celular e desequilíbrios metabólicos (Samlafo, 2017).

b) Metais Não Essenciais e Altamente Tóxicos:

- ⇒ Chumbo (Pb): Encontrado em concentrações de 11,9 a 23,7 ppm nas amostras analisadas, o Pb é um neurotóxico potente. Ele interfere no desenvolvimento cognitivo, causa anemia e danos astointestinais, além de estar associado a mutações genéticas (Nkansah *et al.*, 2016).
- ⇒ Cádmio (Cd): Com teores entre 0,04 e 0,11 ppm, o Cd é 10 vezes mais tóxico que o Pb. Acumula-se nos rins e ossos, podendo levar à osteoporose e insuficiência renal. Sua presença está ligada a indústrias de baterias e fertilizantes fosfatados.
- ⇒ Mercúrio (Hg): Detectado em 0,08 a 0,11 ppm, o Hg é um disruptor endócrino que afecta o sistema nervoso central, mesmo em baixas doses.
- ⇒ Arsénio (As): Com variação de <0,01 a 9,50 ppm, o As está associado a câncer de pele, bexiga e pulmão.

5.2.3. Comparação com Padrões Internacionais de Segurança

A tabela 8 contrasta as concentrações detectadas nas argilas com os limites máximos permitidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS):

Tabela 7: Comparação das concentrações de metais pesados nas argilas com os limites da Organização Mundial da Saúde (OMS)

Metal	Concentração nas Amostras (ppm)	Limite OMS (ppm)	Risco Potencial
Pb	11,9 – 23,7	10	Neurotoxicidade, anemia
Cd	0,04 – 0,11	0,3	Nefrotoxicidade, osteoporose
Hg	0,08 – 0,11	0,05	Danos neurológicos
As	<0,01 – 9,50	2	Carcinogenicidade

Fonte: (WHO, 2007)

5.3. Propriedades Físico-Químicas das Argilas: pH, CTC e ÁSS

Os parâmetros pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Área Superficial (SSA) são críticos para entender o comportamento das argilas nas aplicações industriais, ambientais e agrícolas. A Tabela 9 sintetiza os resultados obtidos para as amostras analisadas, utilizando o método de adsorção do azul-de-metileno (ASTM, C837-99).

Tabela 8: CTC e SSA das amostras obtidos com o método de adsorção do azul-de-metileno

	pH	CTC $\frac{meq}{100 \text{ da argila}}$	SSA $\frac{m^2}{g}$
GN	7.22	3	23.41
AN	6.28	7	39.02
AG001	7.68	19	148.28
AG002A	8.51	19.7	153.74
AG002B	7.45	18.9	147.50
AG002E	7.34	19.5	152.18
AG003	6.31	19	148.28
AG004	6.49	6	46.83

Os resultados das análises físico-químicas (pH, CTC, SSA) e mineralógicas (DRX) mostram correlações importantes entre a composição mineralógica e as propriedades superficiais das diversas amostras de argila analisadas. A combinação desses parâmetros proporciona uma compreensão mais completa do comportamento desses materiais argilosos.

A amostra GN apresenta características típicas de argilas cauliniticas pouco reactivas, com predominância de quartzo (79,7%) e caulinite (15,2%), reflectindo-se nos baixos valores de CTC (3 meq/100g) e SSA (23,41 m²/g). Este perfil é consistente com a literatura, que associa a caulinite a baixas capacidades de troca catiônica devido à sua estrutura não expansiva (Bergaya *et al.*, 2006). A presença maioritária de quartzo, mineral essencialmente inerte, explica adicionalmente a reduzida área superficial específica observada.

Um comportamento intermediário foi verificado na amostra AN, que, apesar do elevado teor de caulinite (67,1%), apresentou CTC moderada (7 meq/100g) e SSA de 39,02 m²/g. Este resultado

pode ser atribuído à presença de 2,1% de esmectite, mineral conhecido por sua alta capacidade de troca catiônica (Brigatti *et al.*, 2013), além de 6,9% de microclina, que pode contribuir para a geração de cargas negativas na superfície das partículas.

As amostras AG001 a AG002E apresentaram propriedades bastante diferentes, com altos valores de CTC (18,9-19,7 meq/100g) e SSA (~150 m²/g), relacionados a teores relevantes de esmectite (7-12,5%). Esses resultados estão alinhados com estudos prévios de (Murray, 2006), que destacam a extraordinária capacidade de troca catiônica das esmectite devido à sua estrutura expansiva e elevada área superficial

Um caso específico foi detectado na amostra AG003, que apresentou uma composição predominantemente de caulinite (74,7%) mas manteve altos níveis de CTC e SSA. Essa aparente discrepância pode ser explicada por: (i) possível influência de outros minerais presentes em menor quantidade, ou (ii) características particulares da caulinite presente, que pode conter impurezas ou defeitos estruturais aumentando sua reatividade superficial. (Cases *et al.*, 2002).

A amostra AG004 apresentou um perfil misto, com 63,1% de caulinite, 4,5% de gibsite e 29,2% de quartzo, resultando em valores intermediários de CTC (6 meq/100 g) e SSA (46,83 m²/g). A presença de gibsite, um hidróxido de alumínio, pode contribuir para o aumento da área superficial específica, explicando a SSA relativamente elevada em comparação com a CTC.

Os valores de pH observados (6,28-8,51) foram compatíveis com a composição mineralógica das amostras. O pH mais alto da AG002A (8,51) pode ser devido à maior concentração de minerais feldspáticos (plagioclase e microclina), que tendem a tornar o ambiente mais alcalino na solução aquosa. Essa característica possui implicações importantes nas aplicações práticas desses materiais, influenciando sua capacidade de troca catiônica e de adsorção de contaminantes.

Os resultados demonstram claramente que mesmo pequenas quantidades de minerais altamente reactivos, como as esmectites, podem influenciar significativamente as propriedades superficiais das argilas. Esta observação foi verificada por Bergaya *et al.*, 2006), que destacam a importância

da composição mineralógica secundária na determinação das propriedades físico-químicas de materiais argilosos.

5.4. Análises diferencial e térmica: DTA/TGA

A análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial (DTA) são instrumentos fundamentais para compreender a resposta dos materiais argilosos às variações de temperatura, informações essenciais para setores industriais como cerâmica, construção civil e gestão de resíduos. O estudo utilizou um equipamento TA STA 6000 DTA/DSC, operando na faixa de 25 a 1500°C, sob condições controladas.

- ⇒ Taxa de aquecimento: 10 °C/min.
- ⇒ Atmosfera: Ar sintético (fluxo de 100 mL/min) e nitrogênio (N₂) para resfriamento.
- ⇒ Massa das amostras: 8–13 mg (padronização para garantir reprodutibilidade).

5.4.1. Principais efeitos térmicos identificados

As curvas TGA/DTA (Figuras 9–10) mostraram efeitos endotérmicos e exotérmicos relacionados às transformações químicas e físicas das argilas das províncias de Gaza, Inhambane e Niassa. A Tabela 10 resume os processos observados:

Tabela 9: Principais fenômenos identificados

Faixa de Temperatura	Processo Dominante	Implicações Práticas
25–50°C	Desidratação	Indica porosidade e humidade residual da argila.
200–300°C	Desidroxilação	Correlaciona-se com a decomposição de caulinita
400–525	Oxidação de matéria orgânica	

5.4.2. Interpretação dos Dados e Relevância Industrial

a) Desidratação (25–200°C):

⇒ Amostras com maior perda de massa nesta faixa (ex.: argilas de Niassa) podem exigir pré-secagem prolongada nos processos industriais para evitar trincas durante a queima.

b) Desidroxilação (200–500°C):

⇒ A decomposição de minerais como a **caulinita** liberta água estrutural, reduzindo a plasticidade da argila. Isso explica a necessidade de aditivos (ex.: feldspatos) nas cerâmicas de alta resistência.

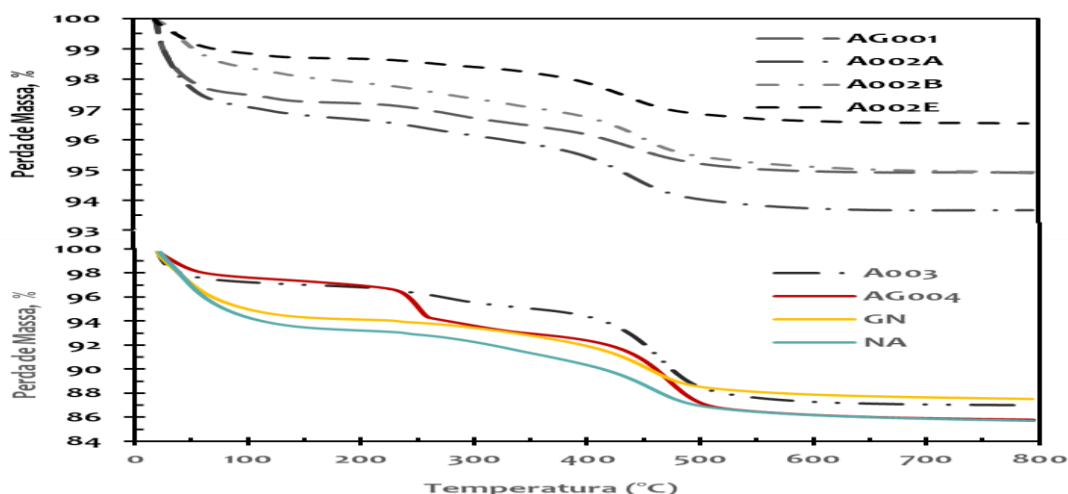


Figura 11: TG das amostras de argilas de AG001, A002A, A002B, A002E, A003, A004, GN e NA

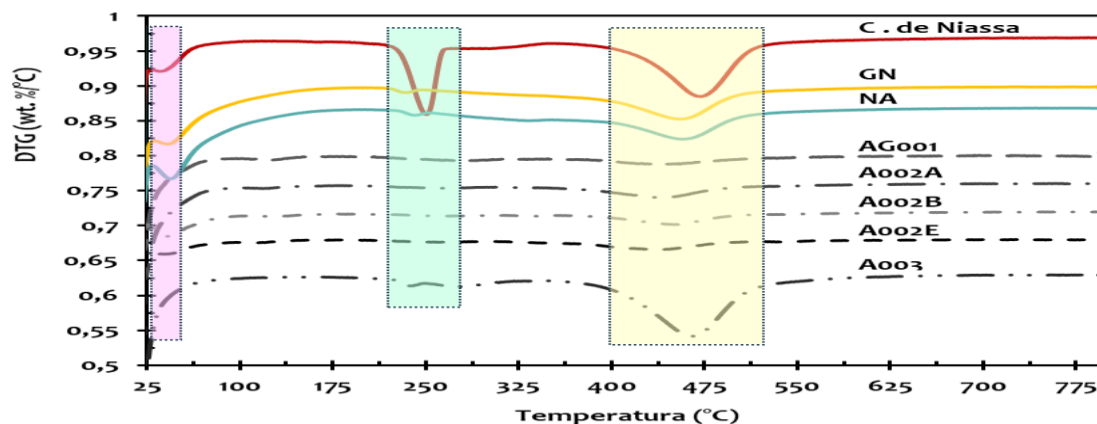


Figura 12: DTA da argila de AG001, A002A, A002B, A002E, A003, A004, GN e NA

I. Primeiro Pico Endotérmico (25–50°C): Liberação de Água Adsorvida

Todos materiais apresentaram perda de massa significativa nesta faixa, relacionada à remoção de água adsorvida (superficial) e água intercamada (entre folhetos de argilominerais). Os intervalos de temperatura variaram conforme a amostra: (Celik, 2010; Ravisankar *et al.*, 2014; Daghmehchi *et al.*, 2018).

Amostra	Faixa de Temperatura	Perda de Massa	Implicação
AN	41,34–238,92°C	7,33%	Alta higroscopicidade, ideal para cerâmicas porosas.
AG004	36,18–247,99°C	11,87%	Requer pré-secagem rigorosa para evitar trincas.
AG002E	46,32–122,97°C	2,39%	Baixa humidade residual, estável para queima rápida.

Amostras como AG004 (11,87% de perda) indicam alta capacidade de retenção de água, relevante para processos que exigem plasticidade prolongada (ex.: cerâmica artesanal).

II. Segundo Pico Endotérmico (200–300°C): Decomposição de Hidróxidos de Ferro

Este estágio está ligado à decomposição de **hidróxidos de ferro** (ex.: goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$), comum nas argilas com tonalidades avermelhadas. As temperaturas variaram:

- ⇒ AG003: 467°C (maior estabilidade térmica do Fe).
- ⇒ AG002B: 332–448°C (presença de múltiplos minerais de Fe).

III. Terceiro Efeito (400–510°C): Transformações nas Argilas Esmectíticas

Amostras como AG002E (510°C) exibiram comportamento único, associado à presença de esmectite, um argilomineral expansivo. Esse pico reflectiu:

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

- ⇒ Desidroxilação de folhetos estruturais.
- ⇒ Separação de bandas nas argilas cauliníticas (Milošević *et al.*, 2017).

Perda de Massa Total: Comparação entre Amostras

Amostra	Perda de Massa	Interpretação
AG004	11,87%	Alta presença de água estrutural e orgânica, ideal para cerâmicas de baixa temperatura.
AG003	9,82%	Matéria orgânica oxidável, útil nos tijolos ecológicos (menor energia de queima).
AG002E	2,39%	Estabilidade térmica superior, adequada para revestimentos refratários.

5.5. Análise dos teores de metais pesados lixiviados

As Figuras 11 a 13 mostram a concentração de elementos como As, Cd, Co, Cr, Pb, Se e Zn lixiviados nos recipientes cerâmicos GN, AN e AG004, submetidos a diferentes temperaturas de queima (800°C, 900°C e 1000°C) e tempos de ebulição (3 h, 4 h e 5 h) em ciclos sucessivos. Os resultados indicam as seguintes faixas de concentração: 0,082-0,185 mg/L (As), 0,003-0,080 mg/L (Cd), 0,001-0,002 mg/L (Co), 0,014-0,096 mg/L (Cr), 0,001-0,003 mg/L (Pb), 0,003-0,027 mg/L (Se) e 0,067-0,708 mg/L (Zn) nas imagens dos recipientes GN, AN e AG004 (Figura 13).



Figura 13: Recipientes de cerâmicos de GN, NA e AG004

A análise comparativa revelou padrões consistentes de lixiviação:

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

⇒ Tempo de ebulição (BT): 3h < 4h < 5h

⇒ Temperatura de queima (FT): 800°C, aumentando a 900°C e depois a 1000°C

⇒ Uso repetitivo (RU): 1º ciclo < 2º ciclo < 3º ciclo

⇒ Fonte de argila (CS): GN > AN > AG004

A significância estatística dessas variáveis foi avaliada mediante análise de variância multivariada (ANOVA), cujos resultados estão detalhados na Tabela 9. Os dados demonstram correlação significativa ($p < 0,05$) entre as condições experimentais e os teores de metais lixiviados, indicando que tanto os parâmetros térmicos quanto o uso repetitivo influenciam substancialmente o processo de migração de elementos para a solução aquosa.

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

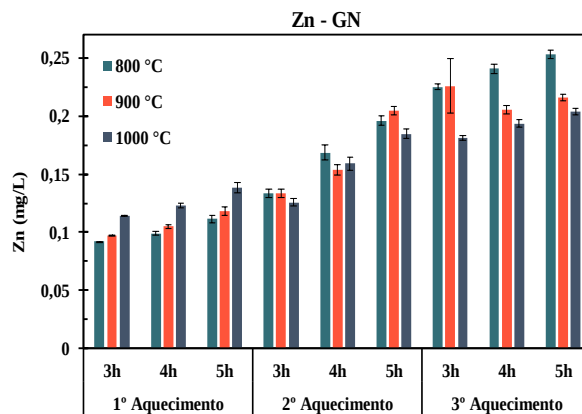
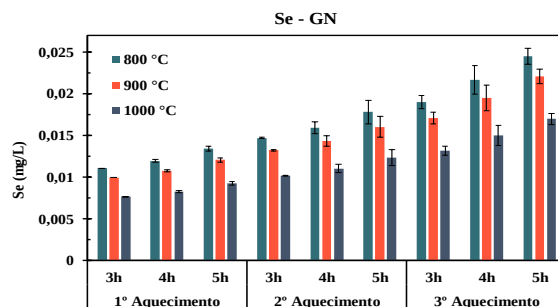
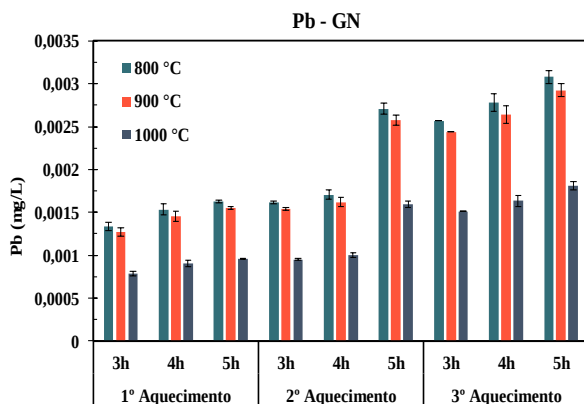
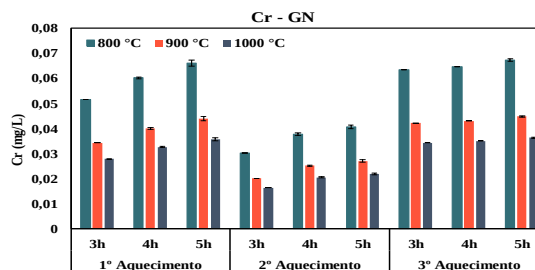
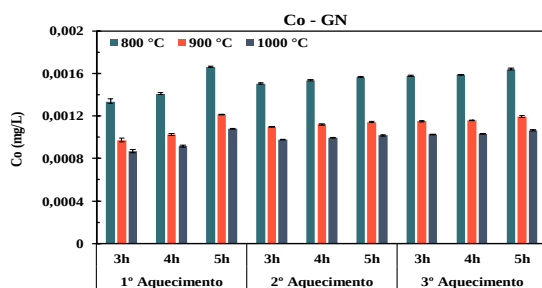
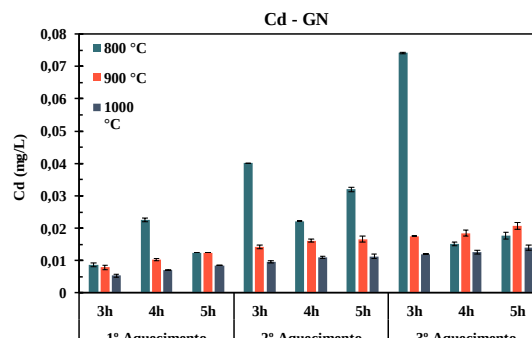
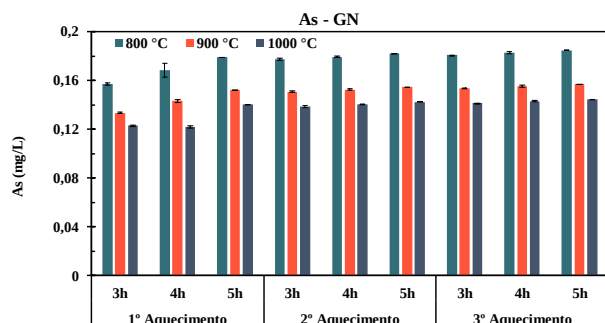


Figura 11: Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Pb, Se e Zn lixiviadas da Potes de argila de GN na água fervendo após 3, 4 e 5 horas durante 3 ciclos consecutivos.

Os resultados revelaram variações significativas ($p < 0,05$) nas concentrações de arsênio (As) de acordo com o número de ciclos de aquecimento: $0,117 \pm 0,026$ mg/L no 1º ciclo, $0,125 \pm 0,027$ mg/L no 2º ciclo e $0,127 \pm 0,027$ mg/L no 3º ciclo. Uma correlação positiva foi identificada entre o tempo de ebulição e a lixiviação de As, enquanto o aumento da temperatura de queima apresentou efeito inversamente proporcional ($p < 0,05$). Todos os valores ultrapassaram em mais de dez vezes o limite máximo de 0,01 mg/L estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2009) para água potável, indicando risco sério à saúde. A literatura aponta que a exposição crônica ao As está relacionada a danos multissistêmicos, incluindo comprometimentos pulmonar, neurológico, renal e dermatológico, além de estar associada a diversos tipos de câncer (Maobe *et al.*, 2012).

No caso do cádmio (Cd), as concentrações médias foram de $0,016 \pm 0,017$ mg/L (3h), $0,013 \pm 0,007$ mg/L (4h) e $0,014 \pm 0,006$ mg/L (5h, 2º ciclo), apresentando diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$). Os valores encontrados superaram em aproximadamente 50 vezes o limite de 0,003 mg/L recomendado pela OMS (WHO, 2009). A literatura especializada alerta que o Cd apresenta elevada toxicidade cumulativa, estando associado a:

- ⇒ Distúrbios do desenvolvimento neurológico infantil
- ⇒ Complicações reprodutivas
- ⇒ Potencial carcinogênico pulmonar
- ⇒ Disfunções respiratórias (Valadez-Vega *et al.*, 2011; Bose-O'Reilly *et al.*, 2020).

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

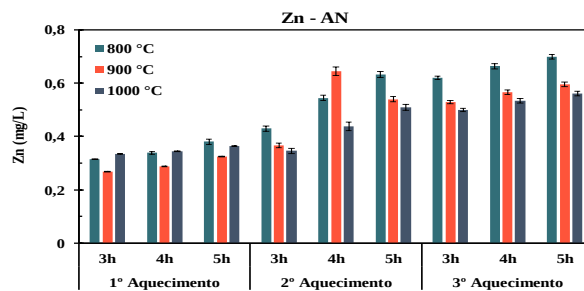
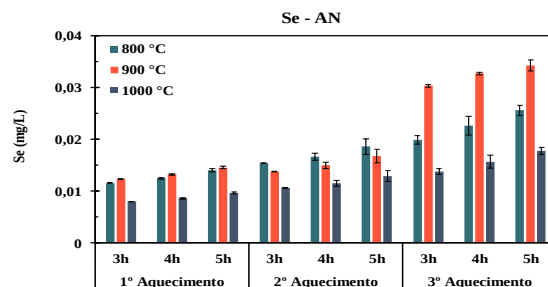
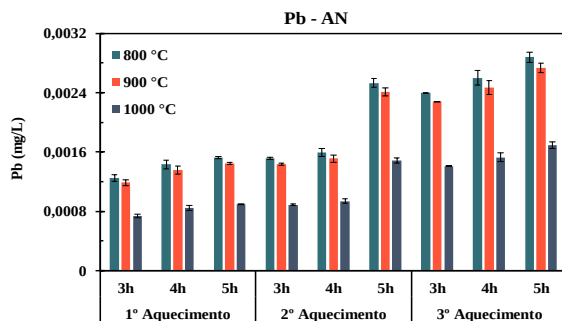
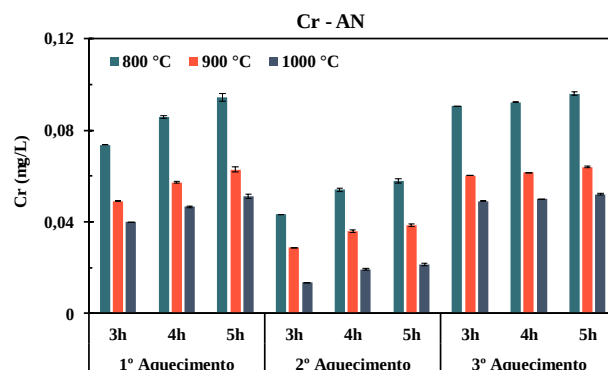
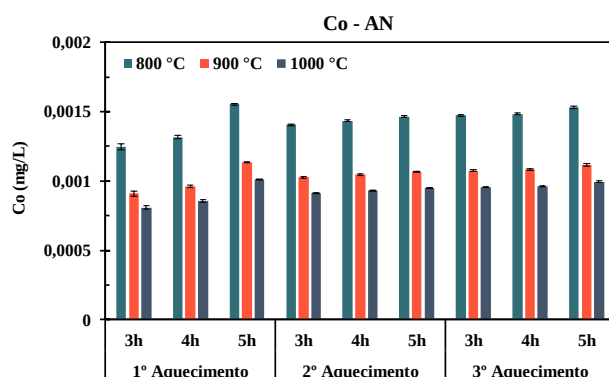
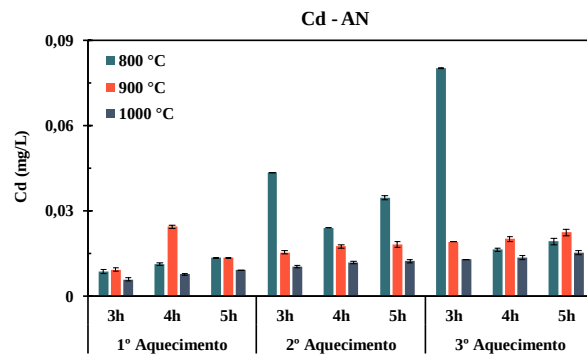
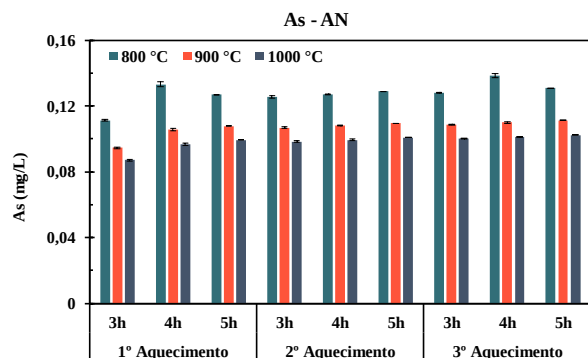


Figura 14: Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Pb, Se e Zn lixiviadas das potes de argila de AN(Mutamba) para água fervida a partir de 3, 4 e 5h durante 3 ciclos consecutivos

A análise comparativa dos dados de todas as figuras relacionadas ao cobalto revelou diferenças significativas ($p < 0,05$) nas concentrações de Co conforme a temperatura de queima. A menor concentração foi observada nos recipientes tratados a 1000°C ($0,0011 \pm 0,0002$ mg/L), enquanto a maior ocorreu nos queimados a 800°C ($0,0013 \pm 0,0003$ mg/L). Conforme apresentado na Tabela 19, tanto a origem da matéria-prima argilosa quanto o uso repetido dos recipientes influenciaram significativamente ($p < 0,05$) a lixiviação de Co, enquanto o tempo de aquecimento não apresentou efeito estatisticamente relevante ($p > 0,05$). Embora o Co seja um micronutriente essencial para a síntese da vitamina B12 e o funcionamento eritrocitário, seu consumo excessivo pode prejudicar os sistemas cardiorrespiratório e dermatológico (Samlafo, 2017; Valadez-Vega *et al.*, 2011). No entanto, as concentrações encontradas (inferiores a 0,01 mg/L) estão abaixo do limite estabelecido pela OMS (2009), não representando risco à saúde nas condições do estudo.

No caso do cromo (Cr), foi observada a variação significativa ($p < 0,05$) entre as diferentes fontes de argila, com valores médios de $0,056 \pm 0,021$ mg/L (Mutamba), $0,039 \pm 0,015$ mg/L (Macupulane) e $0,034 \pm 0,013$ mg/L (cerâmica de Niassa). A lixiviação deste elemento mostrou-se diretamente proporcional ao tempo de ebulição e inversamente relacionada à temperatura de queima e número de reutilizações ($p < 0,05$). É importante destacar que todos os valores permaneceram dentro do limite de 0,05 mg/L recomendado pela OMS para água potável (WHO, 2009).

Quanto ao chumbo (Pb), as concentrações lixiviadas apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre as argilas estudadas: $0,0020 \pm 0,0008$ mg/L (Macupulane), $0,0017 \pm 0,0006$ mg/L (Mutamba) e $0,0019 \pm 0,0007$ mg/L (Cerâmica de Niassa). Estes valores, embora demonstrando variações quantitativas entre as fontes de argila, mantiveram-se consistentemente abaixo dos limites regulatórios estabelecidos para água de consumo humano. Os resultados demonstraram variações estatisticamente significativas ($p < 0,05$) nas concentrações de selênio (Se) em função da temperatura de queima e da origem da matéria-prima argilosa. Foi observada uma correlação positiva significativa ($p < 0,05$) entre o tempo de aquecimento e a lixiviação de Se, conforme evidenciado na Tabela 10. Em todas as condições experimentais

avaliadas - envolvendo as amostras de argila GN, AN e AG004 - as concentrações de Se permaneceram abaixo do limite de 0,01 mg/L estabelecido pela OMS(WHO, 2009) para água potável. Cabe destacar que o Se, em concentrações vestigiais, é um micronutriente essencial para a fisiologia humana, sendo componente fundamental de diversas selênoproteínas envolvidas em processos biológicos críticos, incluindo: Regulação do metabolismo tireoideano; Síntese de DNA; Protecção contra estresse oxidativo; Resposta imunológica (Valadez-Vega *et al.*, 2011).

No caso do zinco (Zn), registaram-se diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as concentrações lixiviadas em função do tempo de aquecimento: $0,2189 \pm 0,1523$ mg/L (3h), $0,2479 \pm 0,1702$ mg/L (4h) e $0,2744 \pm 0,1855$ mg/L (5h, 2º ciclo). A análise comparativa das fontes de argila revelou a seguinte ordem decrescente de lixiviação: Mutamba ($0,455 \pm 0,133$ mg/L) > Macupulane ($0,165 \pm 0,048$ mg/L) > cerâmica de Niassa ($0,121 \pm 0,035$ mg/L). O processo de lixiviação mostrou-se directamente proporcional à temperatura de queima e ao tempo de contacto ($p < 0,05$). É importante ressaltar que todos os valores obtidos mantiveram-se substancialmente abaixo do limite máximo de 3 mg/L recomendado pela OMS para água de consumo humano (WHO, 2009).

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

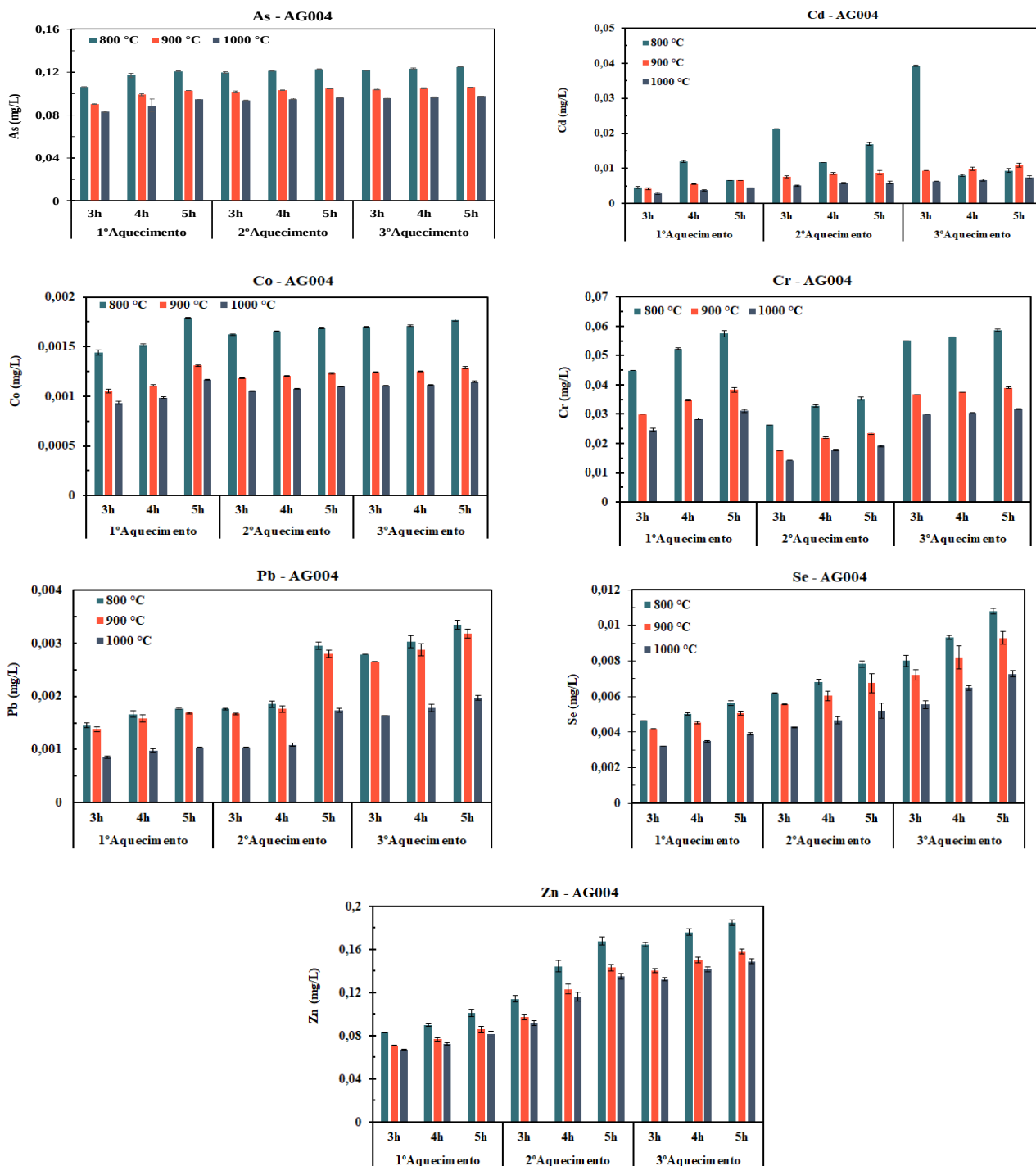


Figura 15: Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Pb, Se, e Zn lixiviados de pote de argilas de cerâmica de Niassa para água fervida de 3h, 4h e 5h durante 3 ciclos

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

Os resultados apresentados na Tabela 5 demonstram que a composição da argila exerce influência significativa ($p < 0,05$) na lixiviação de metais pesados para a água. Foi observado que, a uma temperatura de 1000 °C no primeiro dia de experimento, o teor de arsênio (As) lixiviado para a água foi consideravelmente maior nos vasos preparados com argila de Macupulane ($0,128 \pm 0,001$ mg/L) em comparação com os vasos confeccionados com argilas de Mutamba ($0,094 \pm 0,001$ mg/L) e cerâmica de Niassa ($0,089 \pm 0,002$ mg/L).

Além disso, a lixiviação de cobalto (Co) e chumbo (Pb) na argila de Cerâmica de Niassa apresentou valores significativamente superiores ($0,003$ e $0,001$ mg/L, respectivamente) em relação às argilas de Macupulane ($0,001$ e $0,0009$ mg/L) e Mutamba ($0,0009$ e $0,0008$ mg/L). Por outro lado, os vasos de argila Mutamba demonstraram os maiores teores lixiviados de cádmio (Cd), cromo (Cr), selênio (Se) e zinco (Zn) na água aquecida, registando concentrações de $0,008$ mg/L, $0,046$ mg/L, $0,009$ mg/L e $0,348$ mg/L, respectivamente. Esses resultados evidenciam que a selecção da matéria-prima argilosa é um factor crítico para a segurança de utensílios cerâmicos destinados ao contacto com água e alimentos, uma vez que diferentes fontes de argila podem libertar quantidades variáveis de contaminantes, dependendo do elemento analisado e das condições de queima.

Tabela 10: Resultados da Análise de Variância (ANOVA) sobre a Lixiviação de Metais Pesados para temperatura de queima (FT:800, 900 e 1000 °C), Uso repetitivo (RU:1-3 ciclos), fonte de argilas (CS: GN, NA e AG004) tempo de ebulição (BT: 3, 4 e 5h)

Metais pesados	Variáveis	Soma quadrado	Df	Quadrado médio	Valor-F	Valor-P
As	FT	0.124	2.000	0.062	330.350	0.000
	RU	0.005	2.000	0.002	12.310	0.000
	BT	0.002	2.000	0.001	5.510	0.005
	CS	0.124	2.000	0.062	291.867	0.000
Cd	FT	0.004	2.000	0.002	19.460	0.000
	RU	0.003	2.000	0.002	16.840	0.000
	BT	0.0004	2.000	0.0002	1.990	0.139
	CS	0.004	2.000	0.002	17.063	0.000
Co	FT	1.000E-6	2.000	1E-7	6.390	0.002
	RU	1.000E-6	2.000	1E-7	4.490	0.012
	BT	1.000E-6	2.000	1E-7	3.700	0.026
	CS	1.261E-6	2.000	6.303E-7	6.087	0.000
Cr	FT	0.021	2.000	0.011	68.290	0.000
	RU	0.025	2.000	0.012	78.730	0.000

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

Pb	BT	0.003	2.000	0.001	7.980	0.000
	CS	0.021	2.000	0.011	40.033	0.000
	FT	4.000E-6	2.000	2E-6	9.850	0.000
	RU	5.500E-5	2.000	2.8E-5	130.000	0.000
	HT	1.500E-5	2.000	7E-6	34.820	0.000
	CS	4.186E-6	2.000	2.093E-6	4.187	0.000
Se	FT	0.004	2.000	0.002	375.580	0.000
	RU	0.002	2.000	0.001	175.970	0.000
	BT	2.680E-4	2.000	1.304E-4	24.700	0.000
	CS	0.004	2.000	0.002	141.438	0.000
Zn	FT	5.346	2.000	2.673	995.330	0.000
	RU	0.946	2.000	0.473	176.170	0.000
	BT	0.125	2.000	0.062	23.250	0.000
	CS	5.346	2.000	2.673	376.286	0.000

Este estudo demonstrou que factores como a duração da ebulição, a frequência de uso, a temperatura de queima dos potes de argila e a composição da matéria-prima influenciam significativamente a lixiviação de metais pesados na água e alimentos. Os resultados obtidos corroboram nas pesquisas anteriores, indicando que o processo de lixiviação se intensifica com o uso contínuo dos utensílios de barro. Desde o primeiro aquecimento, observa-se uma libertação inicial de metais pesados, que se acentua com ciclos sucessivos de utilização. Tendência semelhante foi registada por diversos autores (Valadez-Vega *et al.*, 2011; Tesfaye, 2015; ETIM, 2019; Koo *et al.*, 2020; Ali Sultan *et al.*, 2023) . O uso prolongado das panelas de barro provenientes de Macupulane (GN), Mutamba (AN) e C. de Niassa (AG004) para cocção, aquecimento e armazenamento de água pode representar um risco potencial para a saúde humana, devido à exposição prolongada a metais pesados.

A temperatura de queima da argila emerge como um factor crítico na modulação da lixiviação. Foi observado que potes de barro cozidos a 1000 °C apresentam menor libertação de metais pesados para a água, resultado consistente com estudos anteriores. Este efeito pode ser atribuído à formação de uma camada vítrea na superfície do vaso, originada pela fusão de minerais num estado amorfo. Tal camada funciona como uma barreira física e química, minimizando a mobilização de metais pesados durante o aquecimento. De modo geral, recipientes de barro submetidos a temperaturas elevadas exibem menores taxas de lixiviação quando comparados a utensílios não queimados.

Além da temperatura de queima, a composição mineralógica da argila também influencia os níveis de metais pesados na água fervida. Minerais como caulinita e quartzo são considerados

relativamente inertes, reduzindo o potencial de lixiviação. Dessa forma, esperava-se que a argila de Macupulane apresentasse menor efeito lixiviante em comparação com as argilas de Mutamba e C. de Niassa. Estudos anteriores já relataram a baixa lixiviação de metais pesados por argilas cauliníticas, mesmo sob condições extremas de temperatura e pH (Boisa e Bekee, 2017; ETIM, 2019; Snellings et al., 2022). No entanto, os altos níveis de lixiviação observados nos potes produzidos com argilas ricas em caulinite e quartzo no presente estudo sugerem que múltiplos factores podem estar interados e influencia a libertação desses elementos.

Notadamente, as concentrações de arsênio (As) e cádmio (Cd) nas amostras de água fervida em diferentes potes de argila ultrapassaram os limites máximos recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para água potável. Esses valores elevados representam uma preocupação para saúde pública e reforçam a necessidade de investigações adicionais sobre os impactos da lixiviação de metais pesados nos recipientes de barro utilizados para preparo e armazenamento de alimentos e água.

5.6. Avaliação da exposição diária a metais pesados em água fervida em potes de argila

Os resultados obtidos para os valores de Ingestão Diária Estimada (EDI), Quociente de Perigo (HQ) e Índice de Perigo (HI) da água fervida nos potes de argila das amostras Macupulane, Mutamba e C. de Niassa em diferentes condições experimentais estão apresentados na Tabela 10. A análise revelou que as concentrações médias de metais pesados na água fervida seguem a ordem decrescente de $As > Zn > Cr > Cd > Se > Pb > Co$.

Foi observado que os valores de EDI para crianças foram significativamente superiores aos registados para adultos, devido à diferença na ingestão diária de água (1,7 L/dia para adultos e 0,7 L/dia para crianças) e no peso corporal médio (60 kg para adultos e 15 kg para crianças). Comparando os valores obtidos com a dose diária tolerável (IDT), verificou-se que a exposição ao arsênio através da água fervida nos potes de barro Macupulane, Mutamba e C. de Niassa excedeu em aproximadamente 5,9, 4,2 e 4,0 vezes os limites recomendados de IDT (0,0021 mg/kg pc/dia), respectivamente (Figura 14a).

A exposição ao cádmio também representou um factor de preocupação, com valores médios de EDI de 1,74 e 1,88 para adultos e crianças, respectivamente, superando o limite recomendado de 0,0008 mg/kg pc/dia nos potes de barro Macupulane e Mutamba. Entretanto, a água fervida nos potes de barro de C. de Niassa apresentou valores médios de EDI para Cd abaixo do IDT (0,0004 mg/kg pc/dia para adultos e 0,0010 mg/kg pc/dia para crianças), indicando uma menor preocupação nesse caso específico (Figura 14b).

Os cálculos de EDI sugerem que os níveis de exposição ao arsênio e cádmio provenientes da água fervida nos potes de barro Macupulane, Mutamba e C. de Niassa podem representar um risco significativo para a saúde da população moçambicana, com especial atenção para crianças menores de 15 anos, devido à sua maior vulnerabilidade metabólica.

Por outro lado, os valores médios de EDI para Co, Cr, Pb, Se e Zn permaneceram significativamente abaixo da ingestão diária admissível estabelecida pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2007) para adultos e crianças. Esses resultados indicam que o risco associado à exposição a esses metais pesados, por meio da água fervida nos recipientes de argila, é mínimo e negligenciável dentro das condições experimentais analisadas.

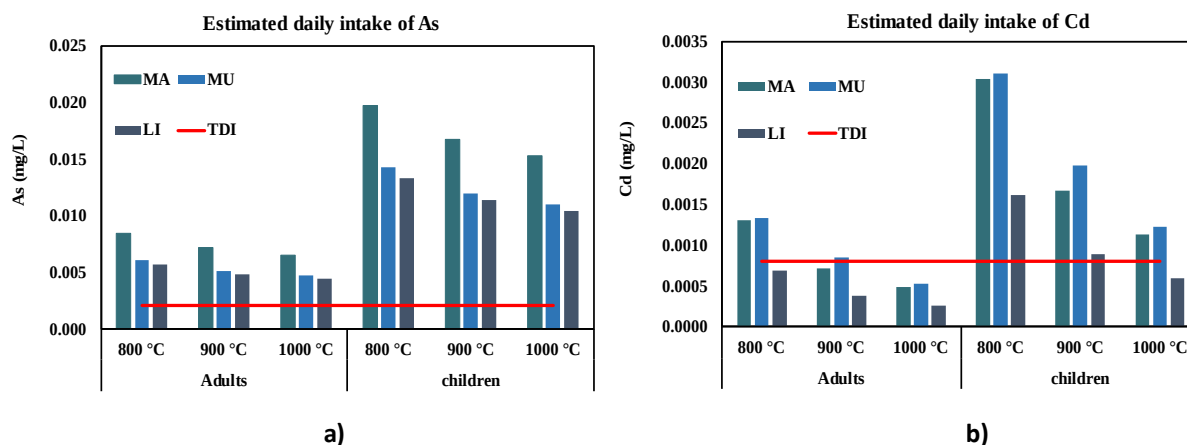


Figura 16: Estimativa dos valores da dose diária (EDI) para (a) As e (b) Cd

Os valores obtidos para o Quociente de Perigo (QG), conforme apresentados na Tabela 12, indicam uma variação significativa entre os metais analisados. As concentrações médias situaram-se entre 0,89 a 3,95 para (As), 0,26 a 3,12 para Cd, 0,15 a 0,62 para Co, 0,02 a 2,00 para Cr, 0,02 a 0,07

para Pb, 0,05 a 0,46 para Se e 0,02 a 0,19 para Zn. O parâmetro de segurança estabelece que valores de QG inferiores a 1 indicam um risco insignificante, sendo que Co, Pb, Se e Zn não representam uma ameaça evidente à população exposta à lixiviação de metais pesados por utensílios de barro durante o aquecimento da água e a preparação de alimentos (Luo *et al.*, 2020).

Entretanto, os valores de QG para As, Cd e Cr superaram 1, sugerindo potencial risco à saúde. Para avaliar a exposição combinada, os valores de Índice de Perigo (HI) não carcinogénicos foram calculados somando os riscos dos cinco metais pesados presentes na água fervida. De acordo com os critérios de segurança, um HI igual ou superior a 1 é considerado inaceitável, indicando ameaça à saúde pública. Os valores obtidos para todas as amostras testadas ultrapassaram esse limite, mesmo quando os potes de barro foram queimados a 1000 °C, reforçando a necessidade de medidas preventivas (Munene *et al.*, 2023).

Diante desta investigação, a lixiviação de metais pesados em panelas de barro configura um risco substancial para a saúde, especialmente para crianças, que são mais vulneráveis à toxicidade decorrente da exposição prolongada a contaminantes. O uso contínuo desses recipientes para fervura de água e preparo de alimentos pode contribuir para a bioacumulação de substâncias nocivas no organismo, aumentando o risco de distúrbios metabólicos e patologias graves.

Para mitigar esses impactos, é essencial promover a conscientização das comunidades sobre os níveis de contaminação por metais pesados em utensílios de barro, sobretudo aqueles produzidos artesanalmente. Além disso, o governo de Moçambique e outros países em desenvolvimento devem adoptar políticas regulatórias para controlar a produção e comercialização desses materiais, prevenindo riscos à saúde pública. As comunidades Macupulane, Mutamba e C. de Niassa necessitam de orientação específica sobre os perigos associados ao uso prolongado desses recipientes, garantindo maior segurança no armazenamento e preparação de alimentos e água.

Caracterização de Argilas do Lago (Niassa), Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane) e Avaliação da Biossegurança dos Produtos Cerâmicos obtidos

Tabela 11: Valores de EDI, HQ e HI de metais pesados em água fervida em potes de argila de amostras de Macupulane, Mutamba e C. de Niassa

Metal	EDI Cd (Adultos) $\times 10^{-3}$			EDI Cd (crianças) $\times 10^{-3}$			HQ Cd (Adultos)			HQ Cd (crianças)		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Panelas de Macupulane												
As	8.47	7.20	6.58	19.77	16.81	15.34	1.69	1.44	1.32	3.95	3.36	3.07
Cd	1.30	0.72	0.49	3.04	1.67	1.13	1.30	0.72	0.49	3.04	1.67	1.13
Co	0.07	0.05	0.05	0.17	0.13	0.11	0.25	0.18	0.16	0.57	0.42	0.37
Cr	2.57	1.71	1.39	5.99	3.99	3.24	0.86	0.57	0.46	2.00	1.33	1.08
Pb	0.10	0.10	0.06	0.24	0.22	0.14	0.03	0.03	0.02	0.07	0.06	0.04
Se	0.80	0.72	0.55	1.86	1.68	1.29	0.16	0.14	0.11	0.37	0.34	0.26
Zn	8.10	7.78	7.59	18.89	18.15	17.70	0.03	0.03	0.03	0.06	0.06	0.06
HI							4.32	3.10	2.58	10.07	7.24	6.01
Panelas de Mutamba												
As	6.13	5.13	4.72	14.31	11.97	11.01	1.23	1.03	0.94	2.86	2.39	2.20
Cd	1.34	0.85	0.53	3.12	1.98	1.23	1.34	0.85	0.53	3.12	1.98	1.23
Co	0.07	0.05	0.04	0.16	0.12	0.10	0.23	0.17	0.15	0.53	0.39	0.35
Cr	0.09	0.09	0.06	0.22	0.21	0.13	0.03	0.03	0.02	0.07	0.07	0.04
Pb	0.09	0.09	0.06	0.22	0.21	0.13	0.03	0.03	0.02	0.06	0.06	0.04
Se	0.84	0.98	0.58	1.95	2.28	1.35	0.17	0.20	0.12	0.39	0.46	0.27
Zn	24.64	21.98	20.95	57.49	51.28	48.88	0.08	0.07	0.07	0.19	0.17	0.16
HI							3.10	2.37	1.84	7.23	5.52	4.29
Panelas de C. de Niassa												
As	5.74	4.88	4.47	13.39	11.38	10.44	1.15	0.98	0.89	2.68	2.28	2.09
Cd	0.69	0.38	0.26	1.61	0.89	0.60	0.69	0.38	0.26	1.61	0.89	0.60
Co	0.08	0.06	0.05	0.19	0.14	0.12	0.26	0.19	0.17	0.62	0.45	0.40
Cr	2.23	1.49	1.21	5.21	3.47	2.83	0.74	0.50	0.40	1.74	1.16	0.94
Pb	0.11	0.10	0.06	0.26	0.24	0.15	0.03	0.03	0.02	0.07	0.07	0.04
Se	0.34	0.30	0.23	0.80	0.71	0.55	0.07	0.06	0.05	0.16	0.14	0.11
Zn	6.53	5.57	5.25	15.23	13.00	12.25	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.04
HI							2.97	2.15	1.81	6.93	5.02	4.22

6. Conclusões e Recomendações

6.1. Conclusões

No trabalho caracterizou-se as argilas de três regiões de Moçambique: Niassa, Macupulane (Gaza) e Mutamba (Inhambane), revelando composições mineralógicas distintas e implicações críticas para a biossegurança dos produtos cerâmicos. As análises de difracção de raios X (DRX) mostraram que as argilas são predominantemente constituídas por quartzo (14,9–79,7%), caulinite (1,2–74,7%) e esmectite (0–12,5%), com variações significativas entre as amostras. Enquanto a argila de Macupulane (GN) apresentou alto teor de quartzo (79,7%) e baixa plasticidade, a de Mutamba (AN) destacou-se pela elevada concentração de caulinite (67,1%), indicando maior potencial para aplicações cerâmicas refinadas.

A fluorescência de raios X (FRX) detectou a presença de metais pesados preocupantes, como arsénio (As: até 9,50 ppm), cádmio (Cd: 0,04–0,11 ppm) e chumbo (Pb: 11,9–23,7 ppm), que excedem os limites seguros estabelecidos pela OMS para utensílios em contacto com alimentos. Os ensaios de lixiviação demonstraram que, em condições de uso real (fervura de água por 3–5 horas), esses metais são libertados em quantidades alarmantes especialmente o As, que ultrapassou em até 10 vezes o limite seguro (0,01 mg/L). A exposição crónica a essas substâncias, principalmente crianças, pode levar a distúrbios neurológicos, danos renais e até câncer, conforme evidenciado pelos valores de Ingestão Diária Estimada (EDI) e Quociente de Perigo (HQ).

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) confirmou que a temperatura de queima influencia directamente a segurança dos produtos. Utensílios queimados a 1000°C apresentaram menor lixiviação de metais devido à formação de uma camada vítrea protectora, enquanto os queimados a 800°C libertaram quantidades significativamente maiores de contaminantes. Além disso, o uso repetitivo dos recipientes agravou a libertação de metais, com aumentos de até 30% no terceiro ciclo de fervura.

Este estudo não apenas vai alertar para os riscos à saúde associados ao uso tradicional dessas argilas, mas também identificou oportunidades económicas, como sua aplicação nas indústrias farmacêuticas e cosméticas, onde sua pureza e propriedades adsorventes podem ser melhor aproveitadas. A combinação de técnicas analíticas avançadas (DRX, FRX, TGA) permitiu uma

avaliação abrangente, fundamentando a necessidade de políticas públicas que regulamentem a produção cerâmica artesanal e promovam o uso seguro desses recursos naturais.

6.2.Recomendações

Os resultados desta dissertação abrem caminho para pesquisas futuras que podem aprofundar o conhecimento sobre as argilas moçambicanas e suas aplicações seguras e sustentáveis. As seguintes recomendações são propostas para orientar investigações subsequentes:

- ⇒ Avaliar migração de metais nos alimentos preparados com cerâmica tradicional, simulando condições reais de uso.
- ⇒ Estudar a influência do pH ácido na libertação de contaminantes por utensílios de barro.
- ⇒ Testar aditivos cerâmicos que imobilizam metais durante a queima, reduzindo riscos à saúde.
- ⇒ Aplicar vitrificação controlada como barreira para impedir a lixiviação sem comprometer a funcionalidade.
- ⇒ Propor certificação para oleiros, exigindo queima ≥ 1000 °C e testes de lixiviação antes da venda.

Referências bibliográficas

- Abii, T. A., e Nwosu, P. C. (2009). The Effect of Oil-Spillage on the Soil of Eleme in Rivers State of the Niger-Delta Area of Nigeria. *Research Journal of Environmental Sciences*, 3(3), 316–320. <https://doi.org/10.3923/rjes.2009.316.320>
- Ali Sultan, S. A., Ahmed Khan, F., Wahab, A., Fatima, B., Khalid, H., Bahader, A., Safi, S. Z., Selvaraj, C., Ali, A., Alomar, S. Y., e Imran, M. (2023). Assessing Leaching of Potentially Hazardous Elements from Cookware during Cooking: A Serious Public Health Concern. *Toxics*, 11(7), 1–14. <https://doi.org/10.3390/toxics11070640>
- António, C. M., e Lagoa, A. (2017). *Structural iron removal from clays used in ceramic industries* (Número September).
- ASTM, C. 837-99. (2008). Standard Test Method for. *Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition*, 15(January), 545-545–3. <https://doi.org/10.1520/mnl10913m>
- Awoyama, S. M., Vieira, D. A. da S., e Carvalho, C. (2021). Usos terapêuticos e cosmecêuticos da argila mineral branca. *Revista Ciência Saúde*, 6(1), 53–61.
- Baccour, H., Medhioub, M., Jamoussi, F., Mhiri, T., e Daoud, A. (2008). Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization*, 59(11), 1613–1622. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.02.008>
- Balduino, A. P. Z. (2016). *Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético*. Universidade Federal de Goiás RegionalJata.
- Bergaya, F., e Lagaly, G. (2013a). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. Em *Developments in Clay Science* (Vol. 5, Número 05, pp. 1–19). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bergaya, F., e Lagaly, G. (2013b). General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. Em *Developments in Clay Science* (2.^a ed., Vol. 5, pp. 1–19). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>

Bergaya, F., Lagaly, G., e Vayer, M. (2006). Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange.

Developments in Clay Science, 1(C), 979–1001. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01036-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01036-6)

Boisa, N., e Bekee, D. (2017). Leaching of Potentially Toxic Metals (PTMs) from Two Nigerian Clays and Related Clay Pottery Used Locally as Foodwares. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 04(04). <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000222>

Bose-O'Reilly, S., Lettmeier, B., Shoko, D., Roider, G., Drasch, G., Siebert, U., Nyanza, E. C., Bernier, F. P., Martin, J. W., Manyama, M., Hatfield, J., Dewey, D., Manyama, M., Martin, J. W., Hatfield, J., Bernier, F. P., Arifin, Y. I., Sakakibara, M., Takakura, S., ... Stewart, A. G. (2020). Maternal exposure to arsenic and mercury and associated risk of adverse birth outcomes in small-scale gold mining communities in Northern Tanzania. *Environment International*, 4(3–4), 115–122.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108956>
<https://doi.org/10.1080/02772248.2020.1839074>
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106104>
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109266>

Callister, W. D., e Rethwisch, D. G. (2017). Materials Science and Eng. *Materials Science and Engineering: A*, 251–270.

Cases, J., Mielczarski, J., Mielczarska, E., Michot, L. J., e Villi  ras, F. (2002). *Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces*. 334, 675–688.

Cavalcante, W. F. V. (2005). *Aproveitamento de resíduos cerâmicos da indústria de louça sanitária para produ  o de massas para revestimento cerâmico*. Universidade Federal de Pernambuco Centro de Tecnologia e Geociências.

Celik, H. (2010). Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. *Applied Clay Science*, 50(2), 245–254.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.005>

Chandrasekhar, S., e Ramaswamy, S. (2006). Iron minerals and their influence on the optical

- properties of two Indian kaolins. *Applied Clay Science*, 33(3–4), 269–277.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.008>
- Cogo, J. M. (2011). *Caracterização e Funcionalização de Argila Esmectita de Alteração Basáltica e Utilização na Remoção de Corante com Processo de Adsorção: Estudo da Cinética e Equilíbrio do Processo*. Universidade Federal de Mato Grosso.
- Daghmechi, M., Rathossi, C., Omrani, H., Emami, M., e Rahbar, M. (2018). Mineralogical and thermal analyses of the Hellenistic ceramics from Laodicea Temple, Iran. *Applied Clay Science*, 162(June), 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.007>
- David Augustus, O., e John Manyimadin, K. (2023). Shoreline Change Analysis of the Coastline of Teshie in Accra, Ghana. *Journal of Science and Technology © KNUST 2023 Journal of Science and Technology*, 41(2), 16–29. <https://dx.doi.org/10.4314/just.v41i2.2>
- De Oliveira, R. K. P. (2008). *Estudo , Em Escala De Laboratório , Do Uso De*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- De Sena, J. A. (2003). *Caracterização de argila de utilização na industria cerâmica por espectroscopia de reflectancia*. Universidade Estadual de Campinas.
- Diko, M. L., Ekosse, G. E., Ayonghe, S. N., e Ntasin, E. B. (2011). Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbe (Cameroon) for ceramic applications. *Applied Clay Science*, 51(3), 380–384.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.034>
- Elgamouz, A., Tijani, N., Shehadi, I., Hasan, K., e Al-Farooq Kawam, M. (2019). Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. *Heliyon*, 5(8), e02281.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02281>
- ETIM, E. . (2019). Assessment of Leachable Toxic Metals in Glazed Ceramic Dinnerwar E ' S in Ibadan , Southwestern N Igeria. *African Journal of Applied Research (AJAR)*, 5(2), 1–11.
- Favero, S., Parisotto-peterle, J., Weiss-angeli, V., Nichele, R., Bonan, L., e Pérez, C. (2016).

- Applied Clay Science Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. *Applied Clay Science*.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.022>
- Gayev, T. (2017). *Ceramic properties of Usak in comparison with Ukrainian Clay*. November 2017, 1–22. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.084>
- Holmes, P., James, K. A. F., e Levy, L. S. (2009). Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment*, 408(2), 171–182.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.043>
- Jaber, M., e Miehé-Brendlé, J. (2009). Organoclays. Preparation, Properties and Applications. *Ordered Porous Solids*, 42(1–2), 31–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53189-6.00002-0>
- Kohl, Claudia Adriano., Medtler, Marina Brenner and Dos Santos, V. S. (2015). A importância do ciclo de queima da cerâmica vermelha. Em *Revista Tempo técnico* (Vol. 4).
- Koo, Y. J., Pack, E. C., Lee, Y. J., Kim, H. S., Jang, D. Y., Lee, S. H., Kim, Y. S., Lim, K. M., e Choi, D. W. (2020). Determination of toxic metal release from metallic kitchen utensils and their health risks. *Food and Chemical Toxicology : An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 145, 111651.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111651>
- Luo, L., Wang, B., Jiang, J., Fitzgerald, M., Huang, Q., Yu, Z., Li, H., Zhang, J., Wei, J., Yang, C., Zhang, H., Dong, L., e Chen, S. (2020). Heavy Metal Contaminations in Herbal Medicines: Determination, Comprehensive Risk Assessments, and Solutions. *Frontiers in Pharmacology*, 11, 595335. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.595335>
- Machado and Torquetti, Z. S. C. (2013). *GUIA TÉCNICO DE CERÂMICA DA INDÚSTRIA AMBIENTAL VERMELHA*.
- Milošević, M., Logar, M., Kaluderović, L., e Jelić, I. (2017). Characterization of clays from Slatina (Ub, Serbia) for potential uses in the ceramic industry. *Energy Procedia*, 125, 650–655. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.270>

- Moraes, J. D. D., Bertolino, S. R. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E., e Leonardi, G. R. (2017). Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 534(1–2), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>
- Moreno, M. M. T., Del Roveri, C., Godoy, L. H., e Zanardo, A. (2016). Caracterização de argilas e composição de massas cerâmicas preparadas com base na análise de curvas de consistência de misturas argila-água. *Ceramica*, 62(361), 21–31. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623611954>
- Munene, E., Hashim, N., e Ambusso, W. (2023). Human health risk assessment of heavy metal concentration in surface water of Sosian river, Eldoret town, Uasin-Gishu County Kenya. *MethodsX*, 11, 102298. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102298>
- Murray, H. . (2006). STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE CLAY MINERALS AND THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL. *Applied Clay Mineralogy*, 7–31. [https://doi.org/10.1016/s1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/s1572-4352(06)02002-2)
- Nkansah, M. A., Korankye, M., Darko, G., e Dodd, M. (2016). Heavy metal content and potential health risk of geophagic white clay from the Kumasi Metropolis in Ghana. *Toxicology Reports*, 3, 644–651. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.08.005>
- Oumar, K. O., Gilbert François, N. N., Bertrand, M. M., Nathanael, T., Constantin, B. E., Simon, M. J., e Jacques, E. (2022). Mineralogical, Geochemical Characterization and Physicochemical Properties of Kaolinitic Clays of the Eastern Part of the Douala Sub-Basin, Cameroon, Central Africa. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(18). <https://doi.org/10.3390/app12189143>
- Ouyang, N., Zhang, Y., Sheng, H., Zhou, Q., Huang, Y., e Yu, Z. (2021). Clay mineral composition of upland soils and its implication for pedogenesis and soil taxonomy in subtropical China. *Scientific Reports*, 11(1), 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89049-y>

- Prado, C. M. de O. (2011). *Caracterização Química e Mineralógica das Argilas Utilizadas na Produção de Cerâmica Vermelha no Estado de Sergipe*. Universidade Federal de Sergipe.
- Ravisankar, R., Naseerutheen, A., Rajalakshmi, A., Annamalai, G. R., e Chandrasekaran, A. (2014). Application of Thermogravimetry- Differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the Ancient potteries from Vellore Dist , Tamilnadu , India. *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.095>
- Rupias, O. J. B. (2016). *Caracterização Mineralógica, Geoquímica e Tecnológica de Argilas de Cafumpe- Moçambique* [Universidade de Aveiro]. <https://www.ua.pt/PageText.aspx?id=152>
- Samlafo, B. . (2017). Comparative Analysis of Leachable Heavy Metals in Earthenware Clay Deposits in the Central and Volta Regions of Ghana. *American Journal of Chemistry*, 7(4), 145–151. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170704.03>
- Schoonheydt, R. A. (2016). Reflections on the material science of clay minerals. *Applied Clay Science*, 131, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.005>
- Sivrikaya, O., Uzal, B., e Ozturk, Y. E. (2017). Practical charts to identify the predominant clay mineral based on oxide composition of clayey soils. *Applied Clay Science*, 135, 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.035>
- Snellings, R., Almenares Reyes, R., Hanein, T., Irassar, E. F., Kanavaris, F., Maier, M., Marsh, A. T., Valentini, L., Zunino, F., e Alujas Diaz, A. (2022). Paper of RILEM TC 282-CCL: mineralogical characterization methods for clay resources intended for use as supplementary cementitious material. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 55(5). <https://doi.org/10.1617/s11527-022-01973-1>
- Summa, T. and. (2007). Element mobility in clays for healing use. *Applied Clay Science*, 36, 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.01>
- Teixeira-Neto and Teixeira -Neto. (2009). Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32(3), 809–817.

- Temga, J. P., Mache, J. R., Madi, A. B., Nguetnkam, J. P., e Bitom, D. L. (2019). Ceramics applications of clay in Lake Chad Basin, Central Africa. *Applied Clay Science*, 171(March), 118–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.003>
- Tesfaye, B. (2015). *Metal Leaching From Traditional Cookware: Could It Be a Public Health Concern?*
- USEPA. (2011). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-(September), 1–1466. <https://doi.org/EPA/600/R-090/052F>
- Valadez-Vega, C., Zúñiga-Pérez, C., Quintanar-Gómez, S., Morales-González, J. A., Madrigal-Santillán, E., Villagómez-Ibarra, J. R., Sumaya-Martínez, M. T., e García-Paredes, J. D. (2011). Lead, cadmium and cobalt (Pb, Cd, and Co) leaching of glass-clay containers by pH effect of food. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(4), 2336–2350. <https://doi.org/10.3390/ijms12042336>
- Viera, C. M. F. and P. R. . (2011). *Avaliação de argilas cauliníticas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha (Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication)*. 57, 319–323.
- WHO. (2007). WHO guidelines for assessing quality of herbal medicines with reference to contaminants and residues. *Sustainability (Switzerland)*, 11(1), 1–14. http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI
- WHO. (2009). Guidelines for drinking-Water quality. Em *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 11, Número 1, pp. 1–14). http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI

Wuana, R. A., e Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>