



**António Gonçalves
Fortes**

**Estudo comparativo de gessos de Loulé, Óbidos e
Soure para cimento, argamassa e dermocosméticos**



**António Gonçalves
Fortes**

**Estudo comparativo de gessos de Loulé, Óbidos e
Soure para cimento, argamassa e dermocosméticos**

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

Dedico este trabalho à memória do meu pai, Gonçalves António dos Santos Fortes que valorizava muito a Escola e soube muito sabiamente transmitir-me o gosto pela ciência, à minha mãe, que apesar da sua pouca escolaridade, foi capaz de imensos sacrifícios para a formação dos filhos e às minhas filhas.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina

Professor Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Doutor Eduardo Jorge Marques de Oliveira Ferraz

Professor Adjunto Convidado, da Unidade Departamental de Arqueologia, Conservação e Restauro e Património do Instituto Politécnico de Tomar

Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha

Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

A concretização desta Dissertação não seria possível sem o apoio e colaboração de diversas pessoas e instituições, a quem gostaria de deixar meu reconhecimento e agradecimento publicamente:

Em primeiro lugar ao meu orientador, Prof. Fernando Rocha, por me ajudar na escolha do tema, pela disponibilidade demonstrada na resolução de alguns problemas e nos ensinamentos dados ao longo de toda a dissertação;

Em seguida, agradecer ao corpo docente e técnico do Departamento de Geociências, em especial ao diretor do Departamento, Prof. José Francisco Santos, ao diretor do curso, Prof. Jorge Medina, aos Profs. José Velho, Luís Meneses, Beatriz Agudo e Maria do Rosário Azevedo, as Eng^{as} Denise Terroso, e Cristiana Costa, pela amizade demonstrada, pelo apoio na realização dos ensaios e auxílio em algumas questões técnicas;

Agradeço a Universidade Pedagógica de Moçambique (UP-Nampula) pela confiança depositada em mim ao me conceder a bolsa de estudos para realizar o Mestrado em Portugal (Aveiro), numa parceria, UP-UA. Extensivos agradecimentos a UA, aos Departamentos de Relações Internacionais e de Geociências pela forma sábia e calorosa como nos acolheram nesses dois anos de formação.

Agradeço à CIMPOR Cimentos de Portugal a gentil cedência da amostragem estudada.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela amizade demonstrada ao longo destes meses, pela ajuda e colaboração nos ensaios de laboratório e todos os momentos bem passados ao longo da dissertação e da vida académica;

Um agradecimento muito especial para a minha esposa Vânia da Sandra Júlio pelo encorajamento em vários momentos, por toda a amizade, amor e carinho demonstrados.

Por último, mas não em último, o maior dos agradecimentos, a minha mãe, Delfina António e as minhas irmãs, Edite Maria Gonçalves Fortes, Luísa Gonçalves Fortes e Dagmar Gonçalves Fortes, pelos ensinamentos de vida, apoio incondicional em todas as horas, a amizade fiel que só elas souberam demonstrar e o carinho dado nas horas mais difíceis.

Agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para esse trabalho.

Palavras-chaves:

Gipsito; Gesso; Estudo comparativo; Cimento; Argamassa; Dermocosmético.

Resumo

A presente dissertação tem como principal objetivo a realização de um estudo comparativo a partir dos gessos de Loulé, de Óbidos e de Soure, através da caracterização química, mineralógica, física e tecnológica, com vista a definir melhor enquadramento do seu uso em argamassa, cimento e dermocosméticos.

O gesso é produto resultante da calcinação do gipsito, uma rocha sedimentar rica no mineral gipsite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Trata-se de um material barato e com alto desempenho, o que justifica as múltiplas aplicações, na construção civil, medicina e na agricultura, entre outras áreas.

O gipsito de Portugal ocorre em afloramentos das bordaduras do Maço Antigo ou em áreas de anticlinais diapíricos em depósitos de pequenas dimensões. Os maiores depósitos apresentam gipsito pardo (escuro) mas existem algumas quantidades de gipsito branco, o que condiciona a sua aplicação.

Para a comparação, fizeram-se diversas análises e ensaios, nomeadamente, granulométricos (Crivagem via húmida), físicos (abrasividade, limite de consistência e tempos de arrefecimento), químicos e mineralógicos (Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X) e tecnológicos (superfície específica pelo método BET, plasticidade, análise por texturómetro e absorção de óleo de linhaça). Todos os ensaios foram realizados de acordo com os procedimentos vigentes no Departamento de Geociências, no Departamento de Materiais da Universidade de Aveiro e na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

O software *SPSS Statistic 24* foi usado para correlacionar os dados experimentais.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que o gesso de Óbidos apresenta maior pureza, enquanto que os gessos de Loulé e Soure apresentam Quartzo como maior impureza o que limita/condiciona o seu uso direto para certas aplicações, como em dermocosméticos. Todos os gessos estudados podem ser usados em argamassa e cimento. A absorção de óleo de linhaça e a análise por texturómetro revelaram resultados mais promissores para novas aplicações dos gessos de Portugal.

Keys-word:

Gypsum; Plaster; Comparative study; Cement; Mortar; Dermocosmetic.

Abstract

The present dissertation aims the accomplishment of a comparative study of the plaster cast from Loulé, Obidos and Soure, through chemical, mineralogical, physical and technological characterization in orde to definy and clarify its framework when applied in mortar, cement and dermocosmetics.

The plaster cast results from the calcination of gypsium, a sedimentary rock rich in mineral gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). It is a low-cost material with a high performance, which justifies its multiple applications in constructions, medicine, agriculture just to mention a few but in other areas.

The gypsium of Portugal occurs in ancient massif embroidering outcrops or in diapir anticlines in reduced dimension in repository or alluvium. The biggest alluviums have dark gypsium but there is also a few quantity of white gypsum, which aids and constrains its application.

To accomplish the comparison were made many analyses and trials such as granulemetrics (in humid screening), physics (abrasity, consistency limit and cooling times), chemical and mineralogical (x-ray fluorescence and diffraction) and technological (specific surface through BET method, plasticity, textural analyses and linseed oil absorption). All the trial were carried out according to the active criterion of Departamento de Geociências, at Departamento de Materiais in Universidade de Aveiro and Faculdade de Farmácia in Universidade do Porto.

The SPSS Statistic 24 software was used to correlate the prior results.

According to the achieved results it is concluded that the plaster from Óbidos contains a high purity whilst the ones from Loule and Soure consist of Quartz with higher level of impurity which tends to limit their direct usage in certain applications as in dermocosmetics. By the way every kind of plaster that was set in this research can be used in cement and mortar. Both linseed oil absorption and textural analyses reveal promising results for new plaster cast application in Portugal.

ÍNDICE

ÍNDICE	xv
Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas.....	xix
Índice de Fórmulas.....	xxi
Simbologia.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2. NATUREZA E ÂMBITO DO TRABALHO.....	3
1.3. OBJETIVOS.....	3
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	4
2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO	5
2.1. ENQUADRAMENTO GERAL DE LOULÉ.....	5
2.1.1. Localização da Geográfica.....	5
2.1.2. Enquadramento Geológico Regional.....	6
2.1.3. Enquadramento geológico local.....	8
2.1.4. Geomorfologia.....	9
2.2. ENQUADRAMENTO GERAL DE OBIDOS.....	12
2.2.1. Localização da Geográfica.....	12
2.2.2. Enquadramento Geológico Regional.....	12
2.2.3. Contexto Geológico Local.....	16
2.2.4. Geomorfologia.....	16
2.2.5. Tectónica.....	19
2.3. ENQUADRAMENTO GERAL DE SOURE.....	20
2.3.1. Localização da Geográfica do depósito de Soure.....	20
2.3.2. Enquadramento Geológico Regional.....	21
2.3.3. Contexto Geológico Local.....	23
2.3.4. Geomorfologia.....	26
3. CONCEITOS E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
3.1. GIPSITO: A MATÉRIA-PRIMA.....	29
3.1.1. Mineralogia.....	30
3.1.2. Lavra de gipsito.....	32
3.1.2.1. Microestrutura:.....	33
3.1.3. Características da rocha gipsito para produção do gesso.....	34
3.1.4. Processo de produção industrial do gesso.....	35
3.1.5. Calcinação – a desidratação do gipsito.....	36
3.1.6. Depósitos de gipsito no mundo e em Portugal.....	38
3.1.7. Características dos gipsitos em Portugal.....	42
3.2. GESSO.....	44
3.2.1. Propriedades químicas e físicas do Gesso.....	45
3.2.1.1. <i>Resistência mecânica</i>	45
3.2.1.2. <i>Pega e endurecimento</i>	46
3.2.1.3. <i>Trabalhabilidade</i>	47
3.2.1.4. <i>Isolamento térmico e resistência ao fogo</i>	48
3.2.1.5. <i>Porosidade</i>	49
3.2.1.6. <i>Isolamento acústico</i>	50
3.2.1.7. <i>Absorção de água</i>	50
3.3. USO E APLICAÇÃO DO GESSO.....	51
3.3.1. Na construção civil.....	51
3.3.1.1. <i>Cimento</i>	51
3.3.1.2. <i>Argamassa</i>	52

3.3.1.3.	Pré-moldados.....	52
3.3.1.4.	Indústria cerâmica e vidro.....	53
3.3.1.5.	Desvantagens do gesso na construção civil.....	53
3.3.2.	Na Medicina.....	54
3.3.2.1.	Dermocosméticos.....	54
3.3.3.	Outras Aplicações do Gesso.....	56
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1.	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	59
4.1.1.	Separação granulométrica por peneiro via húmida.....	61
4.2.	ANÁLISES FÍSICAS.....	63
4.2.1.	Determinação da abrasividade de Einlehner e índice de abrasão.....	63
4.2.2.	Determinação do limite de consistência (ou limite de Atterberg).....	64
4.2.3.	Tempo de Arrefecimento.....	67
4.3.	ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS.....	68
4.3.1.	Análise química por espectrometria de fluorescência de raio – X (FRX).....	68
4.3.2.	Análise mineralógica por difração de raios – X (DRX).....	70
4.4.	ENSAIO TECNOLÓGICO.....	73
4.4.1.	Determinação da superfície específica pelo método BET.....	73
4.4.2.	Análise texturométrica.....	75
4.4.3.	Determinação da absorção de óleo de linhaça.....	76
4.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	77
4.6.	RESUMO DO CAPÍTULO.....	78
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1.	PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS.....	79
5.2.	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	80
5.3.	ANÁLISES FÍSICAS.....	81
5.3.1.	Abrasão e índice de abrasividade.....	81
5.3.2.	Índice de consistência.....	82
5.3.3.	Tempo de arrefecimento.....	84
5.4.	ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	86
5.4.1.	Análise química por fluorescência dos raios – X.....	86
5.4.2.	Análise mineralógica por difração de raios – X.....	91
5.5.	ENSAIOS TECNOLÓGICOS.....	94
5.5.1.	Superfície específica pelo método BET.....	94
5.5.2.	Absorção de óleo.....	95
5.5.3.	Análise texturométrica.....	96
5.6.	ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA.....	99
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	105
6.1.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
6.2.	CONCLUSÕES.....	106
6.3.	RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
7.1.	NORMAS UTILIZADAS.....	114
7.2.	PAGINAS DA INTERNET CONSULTADAS.....	115

Índice de Figuras

Figura 2. 1. Localização do local de coleta de amostras de gesso de Loulé (imagem de satélite obtida através do Google Earth)	5
Figura 2. 2. Mapa geológico da região do Algarve. 1-Holocénico; 2-Plistocénico; 3-Pliocénico; 4-Miocénico; 5-Paleogénico; 6-Cretácico; 7-Jurássico; 8-Jurássico inferior-Triásico superior; 9-Maciço intrusivo de Monchique; 10-Vestefaliano; 11-Namuriano; 12-Viseano; 13-Tournaisiano; 14-Fameniano; 15-filões; 16-falha; 17-Loulé (adaptado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000)	8
Figura 2. 3. Corte geológico do diápiro de Loulé. Onde: Qa - Plistocénico; J4 e J4 - Kimeridgiano; J3-4 – Oxfordiano – Kimeridgiano; Jc - Caloviano; Jab - Jurássico inferior – Triásico superior (adaptado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000)	9
Figura 2. 4. Depósitos sedimentares na plataforma continental algarvia (Dias et al. 1980).	10
Figura 2. 5. Localização das três subdivisões geomorfológicas do Algarve (Adaptado por: Gonçalves 2009).	10
Figura 2. 6. Localização do local de coleta de amostras de Óbidos (imagem de satélite obtida através do Google Earth)	12
Figura 2. 7. Geologia simplificada da Bacia Lusitânica (informação geológica à escala 1:500 000 adaptada do Atlas do Ambiente, por Lopes 2014)	13
Figura 2. 8. Unidades geomorfológicas identificadas no concelho de Óbidos. Onde a – bordos do val tifónico; b – relevos do interior do vale tifónico; c- superfície aplanada de Olho Marinho; d – superfie envolvente degradada do Bom Sucesso; e – complexo dunar Gronho-Prais d’El Rei; f – Lagoa de Óbidos; g – terraços fluviais artificializados dos rios Real e Arnóia; h – depressão palustre do Vau (Poça do Vau); i – depósitos de praia e arribas litorais (Azerêdo et al. 2006).	17
Figura 2. 9. Modelos explicativos da evolução dos vales tifónicos da Orla Ocidental. Esquema fora de escala, muito sobreelevados. As altitudes representadas na escala vertical referem-se ao nível de base contemporâneo da fase evolutiva correspondente. 1 – areias azoicas com pequenos calhaus rolados (Pliocénico terminal, -2/-1,6 Ma?); 2 – sedimentos argilo-arenosos, lignitosos e diatomíticos (Pliocénico superior -3/-2,5 Ma?); 3 – areias marinhas fossilíferas (Pliocénico superior -3,5/-2,7 Ma?); 4 – formações mesozoicas encaixantes, consistindo predominantemente em calcários jurássicos; 5 – margas gipsíferas e salíferas dos núcleos diapíricos (Liásico inferior); 6 – falha de bordo do diápiro com sentido da componente de movimentação segundo a inclinação indicada pelas setas (Cabral, 1995 citado por Lopes 2014).	19
Figura 2. 10. Localização do local de coleta de amostras de Soure (imagem de satélite obtida através do Google Earth)	20
Figura 2. 11. Mapa geológico do depósito de gesso de S. José do Pinheiro (Velho e Campos 2006:1074).....	24
Figura 3. 1. Cristais de gipsite e a relação entre os eixos num sistema monoclinico. Fonte: (Trovão 2012)	30
Figura 3. 2. Frente de lavra de gesso de Soure. Fonte (Centro de Produção de Loulé 2010).	32
Figura 3. 3. Microestrutura ou célula cristalina de gipsite. Fonte: Canut (2006: 30)	33
Figura 3. 4. Atividades de preparação da matéria-prima para ser submetidas ao processo de calcinação. Adaptado de Pinheiro (2011: 21).	35
Figura 3. 5. Curva termogravimétrica do gipsito. Adaptado do Velho (2005: 228).	36
Figura 3. 6. Hidratação e desidratação no sistema CaO – SO ₄ – H ₂ O (Fonte: Pinheiro 2011).	37
Figura 3. 7. Países produtores de gipsito A produção de 2013 foi de 160 000 000 t (Fonte: DNPM/DIPLAM/AMB; USGS: Mineral Commodity Summaries – 2014, adaptado de Filho et al. 2014).	40
Figura 3. 8. Localização dos principais depósitos de gipsito em Portugal (Adaptado de Moura e Velho 2011). ...	41
Figura 4. 1. Aspeto físico das amostras de gesso estudadas, sendo a) Gesso de Soure, b) Gesso de Loulé e c) Gesso de Óbidos.	60

Figura 4. 2. Fluxograma dos ensaios realizados.	61
Figura 4. 3. Distribuição dos materiais usados na separação granulométrica por via húmida. Parte da amostra no agitador mecânico e outra parte num recipiente com um funil e peneiros de malha 63 μm	62
Figura 4. 4. Abrasímetro Einheler AT – 1000 (à esquerda) e a malha desgastada (à direita).	64
Figura 4. 5. Cone penetrómetro utilizado nos ensaios elaborados, no âmbito da presente dissertação.	65
Figura 4. 6. Rolinhos depois de secos.	66
Figura 4. 7. Arranjo experimental usado para medir o tempo de arrefecimento.	68
Figura 4. 8. Esquema de um espetrómetro de raios X. Fonte: http://www.quimicandovzp.com.br/2013/04/espectrometria-de-fluorescencia-de.html , acesso 25/03/2016	69
Figura 4. 9. Representação esquemática da excitação e emissão de energia num átomo. Fonte: http://www.quimicandovzp.com.br/2013/04/espectrometria-de-fluorescencia-de.html , acesso 25/03/2016	69
Figura 4. 10. Aparelho usado no ensaio da fluorescência de Raios X	70
Figura 4. 11. Derivação da lei de Bragg. Onde: θ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, d é a distância entre planos e ABC o percurso extra que a radiação difratada pelo átomo B tem de percorrer (Silva 2014).	72
Figura 4. 12. Aparelho usado no ensaio de difração dos Raios X.	72
Figura 4. 13. Representação gráfica da equação de Lungmuir do método de BET.	74
Figura 4. 14. Aparelhos usados no ensaio de Superfície específica pelo método BET. a) Unidade de tratamento (gaseificação). b) Unidade de análise.....	74
Figura 4. 15. Texturómetro semelhante ao utilizado na análise texturométrica. Fonte: www.stablemicrosystems.com acesso no dia 11/05/2016.....	76
Figura 4. 16. Arranjo experimental usado na determinação de absorção de óleo de linhaça no gesso.	77
Figura 5. 1. Rendimentos granulométricos das amostras de gesso de Loulé, Óbidos e Soure.....	80
Figura 5. 2. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Loulé (GL). 82	
Figura 5. 3. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Óbidos.	83
Figura 5. 4. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Soure (GS).	83
Figura 5. 5. Tempo de arrefecimento dos gessos de Loulé (GL), Óbidos (GO) e Soure (GS).	85
Figura 5. 6. Difratoograma de raio – X da fração < 63 μm da amostra do gesso de Loulé.....	91
Figura 5. 7. Difratoograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Loulé.	91
Figura 5. 8. Difratoograma de raio – X da fração < 63 μm da amostra do gesso de Óbidos.	92
Figura 5. 9. Difratoograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Óbidos.	92
Figura 5. 10. Difratoograma de raio – X da fração < 63 μm da amostra do gesso de Soure.....	93
Figura 5. 11. Difratoograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Soure.	93
Figura 5. 12. Resultados de absorção de óleo de linhaça.	96
Figura 5. 13. Variação da adesividade (N.mm) das três amostras de gessos em estudo em função do tempo. ...	97
Figura 5. 14. Variação da Firmeza (N) do gesso de Óbidos – GO em função do tempo de armazenamento.	98
Figura 5. 15. Variação da Firmeza dos gessos de Loulé - GL e de Soure – GS em função do tempo de armazenamento.	98

Índice de Tabelas

<u>Tabela 2. 1.</u> Composição mineralógica média (Velho e Campos 2006:1072)	25
Tabela 3. 1. Composição química e propriedades físicas do gipsito. Adaptado de (Costa 2013: 21).	31
Tabela 3. 2. Influência das impurezas presentes no minério de gipsito nas propriedades do gesso. Fonte: Pinheiro 2011: 20.....	34
Tabela 3. 3. Depósitos de sal gema e gesso de Portugal. Adaptado do LNEG (2016: 50).	42
Tabela 3. 4. Especificações típicas de grau de qualidade de gesso pela British Gypsum Lda (Velho 2005: 232).53	53
Tabela 4. 1. Nomeação das amostras.	59
Tabela 4. 2. Quadro resumo dos métodos usados e seus objetivos.	78
Tabela 5. 1. Propriedades físicas e mecânicas das amostras de gesso usadas na presente pesquisa.....	79
Tabela 5. 2. Valor da abrasividade e índice de abrasão das amostras de gesso de Loulé, Óbidos e Soure.	81
Tabela 5. 3. Limite de plasticidade obtida por <i>fall cone test</i> , limite e índice de plasticidade. Onde: a) O gesso de Óbidos não apresenta plasticidade suficiente para fazer os rolinhos; ANP amostra não plástica.	84
Tabela 5. 4. Composição química dos elementos maioritários das frações < 63 µm e total obtidas por FRX (dados em %). Onde; LOI é a perda de massa ao rubro; * Quantidades abaixo do limite mínimo de detecção do elemento.	87
Tabela 5. 5. Composição química de elementos minoritários nas frações < 63 µm e total obtidas por FRX. Onde: * Quantidades abaixo do limite mínimo para o elemento.....	89
Tabela 5. 6. Especificações exigidas no gesso para uso em argamassa. Adaptado de Harben (2002: 158).	89
Tabela 5. 7. Especificações típicas exigidas para o gesso utilizado para fins farmacêuticos. Adaptado de Harben (2002: 158).	90
Tabela 5. 8. Resultados de área superficial e porosidade das amostras de gesso	94
Tabela 5. 9. Variação da adesividade e firmeza dos três gessos em estudo em função do tempo.	97
Tabela 5. 10. Correlações entre os parâmetros físico-químicos estudados. A parte vermelha simboliza a correlação entre parâmetros químicos e a verde, parâmetros físicos e tecnológicos. Onde: *. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).	101
Tabela 5. 11. Correlações entre a média da composição química da fração total. Onde: *. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).	102

Índice de Fórmulas

Equação 3. 1. Transformação reversível de gipsite em anidrite na presença da água.	30
Equação 3. 2. Conversão de sulfato de cálcio hidratado em semi-hidratado.	49
Equação 3. 3. Conversão de sulfato de cálcio semi-hidratado em desidratado.	49
Equação 3. 4. Volume de absorção de água. Onde k é o coeficiente de absorção do molde.	50
Equação 4. 1. Rendimento granulométrico das amostras em percentagem. Onde: p_f e p_i são os pesos da fração granulométrica e amostra inicial, respetivamente, seca em gramas (g).	62
Equação 4. 2. Abrasividade de uma amostra. Onde A é a abrasividade (em gramas), e P_i e P_f são os pesos inicial e final da rede (em gramas), respetivamente.	63
Equação 4. 3. Índice de abrasividade (IA). Onde: SA é a superfície de abrasão e igual a $305 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$	63
Equação 4. 4. Índice de plasticidade (IP). Onde LL e LP são os limites de liquidez e de plasticidade, respetivamente.	66
Equação 4. 5. Humidade. Onde P_w e P_s são os pesos das amostras húmida e seca, respetivamente.	67
Equação 4. 6. Equação matemática da lei de Bragg. Onde: n – é um n° inteiro, representando os harmónicos de λ ; λ - é o comprimento de onda da radiação incidente; d – é a distância reticular entre os planos sucessivos do cristal, e; θ - é o ângulo de Bragg ou ângulo ou ângulo de incidência dos raios X com o plano reticular.	71
Equação 4. 7. Equação de Langmuir. Onde v é o volume total de gás adsorvido; v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada; c é a constante de BET; p é a pressão medida no estado de equilíbrio; p_0 é a pressão inicial do sistema.	73
Equação 4. 8. Absorção de óleo. Onde V é o volume de óleo necessário, em ml e m é a massa da amostra de gesso, em g.	77

Simbologia

% - Porcentos.

</> – Menor que/maior que.

± - Maios ou menos.

A.C. – Antes de Cristo.

ANCCT - Agencia Nacional para Cultura Científica e Tecnológica

ANP – Amostra não plástica.

AOL – Absorção de óleo de linhaça.

ASTM – American Standards for Testing Materials.

ATD – Análise térmica diferencial.

BET - Brunauer, Emmett e Teller.

CIMPOR – Cimentos de Portugal.

cm – Centímetro.

DRX – Difração de Raios X.

EUA – Estados Unidos da América.

FRX – Fluorescência de Raios X.

G.L./G.O./G.S. – Gesso de Loulé/Gesso de Soure/Gesso de Soure.

g/l – Gramas por litros.

IBM – International Business Machines

IP – Índice de plasticidade.

ISO – International organization for standardization.

Kg/T – quilogramas por tonelada.

Km/km² – Quilometro/quilómetros quadrados.

LL – Limite de liquidez.

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

LP – Limite de plasticidade.

m/m² – Metros/metros quadrados.

MA – Milhões de ano.

mm – milímetro.

N, S, E, W – Norte, Sul, Este e Oeste (do inglês).

NP – Norma Portuguesa.

°C/m - Graus celsius por minuto

pH – potencial de hidrogénio.

S. – São

S.A. – Sociedade anónima.

SE – Superfície específica.

SPSS – Statistical Package for Social Sciences.

TA – Tempo de arrefecimento.

TPA – Texture profile analysis.

ZSP – Zona sul portuguesa.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo procede-se à apresentação do trabalho, focando-se a justificativa da escolha do tema e a relevância da sua investigação, os objetivos do trabalho, a natureza e âmbito do trabalho e por último a estrutura do mesmo.

1.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA

A escolha do tema deve-se ao facto da rocha sedimentar gipsito ocorrer tanto em Moçambique como em Portugal, com maiores explorações associadas a indústria de cimento e a empresa CIMPOR estar presente nesses dois países. Apesar do estudo não contemplar gessos de Moçambique, poderá deixar um desafio para posteriores estudos envolvendo estes em comparação com os resultados da presente pesquisa que permitirão obter mais informações sobre os processos de formação das bacias sedimentares gipsíferas, composição mineralógica, propriedades químicas, físicas e reológicas dos gessos, assim como futuras novas aplicações.

O gipsito tem revelado ser, ao longo de séculos, uma substância cujas propriedades lhe permitem um vasto leque de utilizações pelo Homem, para além da abundante distribuição na crosta Terrestre, é fácil de extrair e trabalhar, o que associado ao baixo custo faz com que o gipsito seja uma matéria-prima bastante utilizada (Campos 2002).

A aplicação do gipsito baseia-se no princípio da perda e ganha do teor de água, isto é, durante o processo de calcinação, o gipsito perde $\frac{3}{4}$ da sua água de cristalização, formando-se um sulfato de cálcio semi-hidratado ou “*plaster de Paris*” ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Após a mistura com água, este composto pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica característica estável no estado hidratado (Velho 2005).

Estudos envolvendo gipsitos naturais têm grande importância tanto do ponto de vista técnico como socio – económico em especial para a indústria de construção civil. Entretanto, no âmbito ambiental também há uma atenção especial para a questão do aproveitamento dos resíduos gerados pelas pedreiras e pela reciclagem de resíduos gerados no processo produtivo.

O gesso é um material que apresenta propriedades muito atrativas para a produção de materiais de construção, tais como: endurecimento rápido, propriedades mecânicas compatíveis com os esforços atuantes, boa aderência aos substratos, ausência de retração por secagem e excelente acabamento

superficial. Adicionalmente, do ponto de vista ambiental, a calcinação e a desidratação do gipsito ocorrem a baixas temperaturas, libertando vapor de água para a atmosfera, ao contrário do que acontece com outros materiais utilizados na construção civil, que libertam enormes quantidades de dióxido de carbono que são prejudiciais ao meio ambiente. Todavia, a sua utilização é limitada ao uso interior devido à sua sensibilidade à humidade.

No atual panorama nacional há uma atenção especial, que segundo Velho e Campos (2006: 1074) “a pesquisa por eventuais zonas de gesso de boa qualidade (gesso branco) é um imperativo nacional com o objetivo de se reduzir as importações provenientes de Marrocos e de Espanha”. Ainda Barata et al. (2011: 43) acrescentam que “em Portugal, o gesso branco e de boa qualidade é escasso, sendo atualmente necessário importa-lo, sobretudo de Espanha”. A partir desses autores, podemos destacar a relevância de pesquisas de gessos nacionais naturais, como forma de contribuir no seu conhecimento, realização de estudos de tratamento e/ou beneficiamento com vista a melhorar as qualidades e consequentemente, reduzir a importação dos países vizinhos.

Em Portugal o gipsito teve origem evaporítica e encontra-se principalmente nas bacias Lusitânica e do Algarve, sob forma de cristais hialinos, no seio de margas e argilas cinzentas (Loulé e Soure) ou em massas brancas fibrosas, de aparência sedosa a granular, de aspeto sacaróide (Óbidos). A empresa CIMPOR – Indústria de Cimento S.A. centra a sua atividade na produção e comercialização de cimento e cal hidráulica. O fabrico de cimento absorve a maior parte da produção nacional de gipsito que desde 2000, ronda as 550 000 toneladas anuais distribuídas em quatro centros: Soure, Óbidos, Souto de Carpalhosa e Loulé (Velho e Campos 2006).

O fornecimento do gesso à indústria do cimento está sujeito a especificações técnicas que incluem a granulometria do produto, o seu teor de humidade e, em particular, o seu teor em SO_3 (maior possível). Em relação à indústria de dermocosméticos, as especificações requeridas são ainda mais restritas, caso da pureza ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) > 95%, baixos teores de sais de magnésio solúveis em água (MgO) < 0,10 % e cloro solúveis em água (Na_2O) < 0,06 %, bem como humidade < 10%. Estudos prévios indicam que o gesso Português apresenta fraca qualidade para dermocosméticos, por isso é mais aplicado na construção civil (Pacheco e Matias 2010; Velho 2005).

A partir dos dados acima expostos, para a presente pesquisa, partiremos da questão: *quais as características e propriedades dos gessos em estudo (Loulé, Óbidos e Soure) que melhor se adequam na fabricação do cimento, na argamassa e em produtos dermocosméticos?*

1.2. NATUREZA E ÂMBITO DO TRABALHO

O presente trabalho com o tema “*Estudo comparativo de gessos de Loulé, Óbidos e Soure para cimento, argamassa e dermocosméticos*”, foi elaborado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Projeto/Estágio, do 2º ano do Mestrado em Engenharia Geológica, no percurso Recursos Geológicos, lecionado no Departamento de Geociências na Universidade de Aveiro.

Para a sua efetivação, fez-se a leitura bibliográfica de zonas potenciais de ocorrência de gipsito em Portugal, definiu-se os locais de amostragem (Loulé, Óbidos e Soure) e realizou-se estudos de caracterização física, química, mineralógicas e tecnológica dos gessos, recorrendo a varias técnicas de laboratório a fim de definir seu enquadramento (no cimento, na argamassa e no dermocosméticos), como algumas vantagens/desvantagens dos mesmos.

Os trabalhos práticos foram realizados nos Laboratórios de Materiais e de Raios X do Departamento de Geociências, no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e no Laboratório da Faculdade de Farmácia na Universidade do Porto, e esteve sob orientação científica do Prof. Dr. Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha.

1.3. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo principal de realizar um estudo comparativo de três gessos nacionais extraídos nas bacias evaporíticas de Loulé, Óbidos e Soure, a partir da caracterização (química, mineralógica, física e tecnológica) com vista a trazer uma contribuição ao conhecimento das potencialidades dos gessos nacionais, para definir seu melhor enquadramento no uso na argamassa, no cimento e nos cosméticos.

Em função dos objetivos, o trabalho resume-se nas seguintes etapas:

- Elaboração dum estudo e análise bibliográfica de áreas com potencialidades de ocorrência de gesso em Portugal e enquadramento geológico das mesmas.
- Tratamento das amostras de gesso das pedreiras de Loulé, Óbidos e Soure.
- Realização de estudos de caracterização química e mineralógica (FRX, DRX), análises físicas (Abrasividade, Plasticidade *fall cone test* e Tempo de arrefecimento) e ensaios tecnológicos (BET, Absorção de óleo e Análise por texturómetro) dos três tipos de gesso.
- Descrição das principais aplicações do gesso relacionadas com as suas características mineralógicas e propriedades químicas e físicas.
- Comparação dos resultados e a partir destes, avaliar o melhor enquadramento dos gessos na argamassa, no cimento e nos cosméticos.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho encontra-se dividido em seis (6) capítulos.

O capítulo 1, **Introdução e objetivos**, aborda o tema a ser analisado por meio da justificativa da escolha do tema e relevância da sua investigação, apresentam-se os objetivos pretendidos, a natureza e âmbito do trabalho e a organização do mesmo.

O capítulo 2, **Enquadramento geográfico e geológico**, faz uma descrição dos locais de amostragem do gesso em estudo nesta pesquisa. Nele estarão incluídos a localização geográfica, enquadramento geológico regional e local, e a geomorfologia como forma de “trazer” a história geológica das bacias, facto que ajudará na diferenciação dos tipos de gesso que afloram nas regiões.

O capítulo 3, **Conceitos e fundamentos teóricos**, faz uma revisão bibliográfica sobre a rocha gipsito e o gesso, enfatizando as suas características mineralógicas, as propriedades, as aplicações, como a obtenção e reservas no mundo e especialmente, em Portugal.

No capítulo 4, **Materiais e métodos**, são apresentadas e descritas a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados para a caracterização das amostras, como a avaliação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas do gesso.

O capítulo 5, **Resultados e discussões**, traz o resultado da pesquisa em conformidade com a metodologia usada e descrita no capítulo 4, que compreende a comparação e estudo preliminar que visa o enquadramento do gesso em função das suas propriedades.

No capítulo 6, **Conclusões e recomendações**, são apresentadas as principais conclusões dos experimentos realizados e discutidos no capítulo anterior com vista ao alcance dos objetivos dos trabalhos descritos no capítulo 1, e sugere os estudos adicionais necessários ou trabalhos futuros para o preenchimento das lacunas de abrangência dessa pesquisa.

2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

Nesse capítulo faremos análise detalhada sobre a localização geográfica, aspetos relacionados com a caracterizações geomorfológica e geológica dos nossos locais de amostragem (Loulé, Óbidos e Soure).

2.1. ENQUADRAMENTO GERAL DE LOULÉ

2.1.1. Localização geográfica

O Algarve situa-se no extremo meridional de Portugal. Tem uma área aproximada de 5 000 km², o que faz com que constitua quase 6% do território continental português. É limitado a oeste e a sul pelo oceano Atlântico, a norte por Beja (Alentejo) e a este pelo rio Guadiana. O clima é do tipo mediterrânico, caracterizado por Invernos amenos e chuvosos e Verões quentes e secos.

O Concelho de Loulé (Figura 2.1) ocupa uma faixa da região de algarve entre o oceano Atlântico e o Alentejo, sendo o mais extenso do distrito de Faro com uma área aproximada de 764 km² e o mais populoso a seguir ao conselho de Faro.

O gesso de Loulé em estudo, foi extraído da pedreira Milhanes localiza-se na freguesia de Tôr, concelho de Loulé, distrito de Faro, a qual é propriedade da CIMPOR – Indústria de Cimentos, S.A.



Figura 2. 1. Localização do local de coleta de amostras de gesso de Loulé (imagem de satélite obtida através do Google Earth)

2.1.2. Enquadramento Geológico Regional

A orla sedimentar algarvia, de idade meso-cenozoica, é formada por uma bacia sedimentar, em que se depositaram mais de 4 000 m de sedimentos, e estende-se desde o Cabo de São Vicente até ao rio Guadiana (~140 km), penetrando irregularmente para o interior entre 3 km a 25 km, sobre terrenos do Carbonífero da Zona Sul Portuguesa (ZSP). A margem sul da bacia do Algarve resultou de um conjunto de flexuras de blocos de cratão, de direção E-W mergulhados para o sul, induzidas pela rotação da placa africana, no sentido dextrogiro, de que resultou um desligamento esquerdo¹ ao longo da fratura Açores – Gibraltar (Galopim de Carvalho 2003; Manuppella 1992).

A Bacia do Algarve formou-se no Triásico (Mesozoico) quando o limite entre as placas Eurasiática e Africana começou a adquirir características de um limite transtensivo, devido ao movimento aproximadamente E-W entre as placas Eurasiática e Americana, responsável pela abertura do Atlântico, e ao movimento NW-SE entre as placas Africana e a Americana que resultou na formação de bacias de orientação E-W a ENE-WSW, como a Bacia Algarvia (Almeida 1985; Trindade 2007).

Os primeiros sedimentos a depositarem-se na Bacia do Algarve, em discordância, sobre os xistos e grauvaques, bastante dobrados e erodidos, do Carbónico datam do Triásico superior e caracterizam-se por apresentarem, de um modo geral, uma cor vermelha e níveis margosos com intercalações de gesso e sal-gema. Tais características indicam que o clima de então seria quente e que as condições predominantes de aridez permitiam a formação daqueles minerais evaporíticos (Manuppella 1992).

No início do Jurássico, o processo de fragmentação da Pangeia continuou verificando-se o afastamento da América do Norte e da Europa, o que deu origem, mais tarde, à abertura do Atlântico Norte e à sua ligação com o oceano *Tétis* (atual Mar Mediterrâneo). Estes acontecimentos conduziram à formação do conjunto de fraturas de direção E-W, através das quais o magma ascendeu à superfície, dando origem a escoadas lávicas, filões basálticos, cinzas vulcânicas e piroclastos, que encontramos em todo território, formando uma estreita banda, quase contínua desde Sagres a Vila Real de Santo António. Ainda no início do Jurássico (Hetangiano) teve lugar a primeira invasão de águas marinhas, com deposição de evaporitos e dolomitos, que documentam o ambiente lagunar. O nível do mar foi subindo, com deposição de margas e calcários, desenvolvendo uma plataforma carbonatada que assumiu, no Jurássico Médio (do Aaleniano ao Batoniano) características recifais, com calcários corálicos, oolíticos e pisolíticos, no setor mais próximos do litoral, e hemipelágicas, com marno-

¹ Desligamento refere-se à movimentação relativa e tangencial de dois blocos separados por uma falha (falha desligante ou transcorrente). Diz-se esquerdo ou direito consoante um observador colocado num dos blocos, virado para o outro, o vê deslocar-se para a esquerda ou para a direita, respetivamente.

calcários², nos mais profundos. O Jurássico Superior é regressivo, tendo deixado uma sequência carbonatada, por vezes margosa, explorada para o fabrico de cimento, na região de Loulé (Galopim de Carvalho 2003).

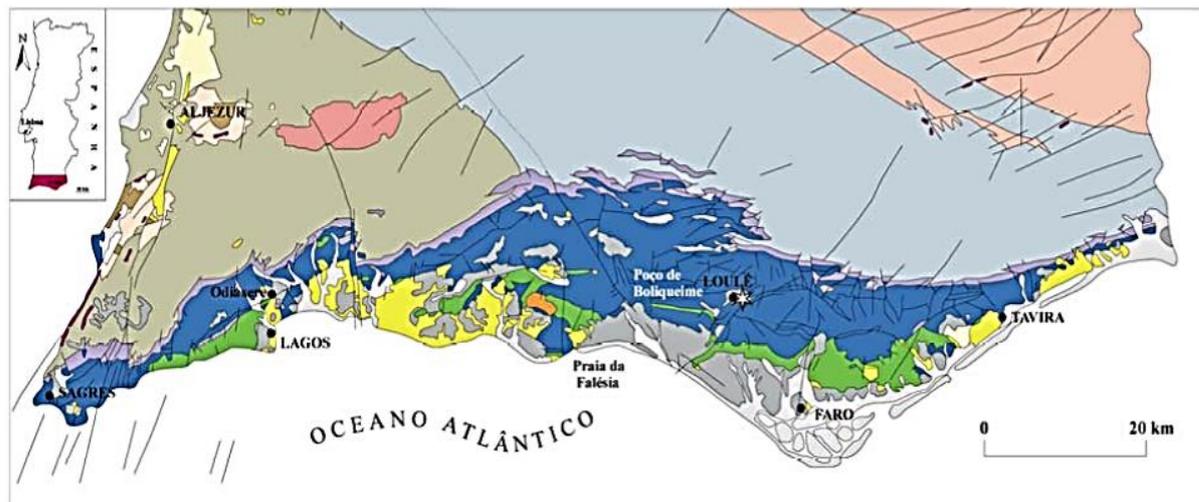
Os movimentos tectónicos ao longo dos blocos separados pelas flexuras, ativos desde o Triásico superior, originaram maior subsidência nos blocos localizados a Sul das linhas de flexura. Em certos sectores, o afundamento da bacia provocou a entrada de águas marinhas, as quais, devido ao clima quente e seco então dominante, precipitaram grandes quantidades de gesso e sal-gema intercalados com argilas e outros sedimentos. Mais tarde estas grandes massas evaporíticas, tornaram-se plásticas devido à pressão dos sedimentos que se lhes foram sobrepondo e deslocaram-se por ação de movimentos tectónicos, ascendendo em direção à superfície nas zonas enfraquecidas pelas fraturas. Assim, a partir do Jurássico médio começaram a ocorrer movimentos de migração das grandes massas de sal depositadas no início do Jurássico. Estas estruturas salíferas, designadas por diápiros, são frequentes no Algarve, tendo, por vezes, bastante importância económica, como é o caso da exploração de sal-gema da mina de Loulé (Terrinha 1998).

Na Orla Mesocenozoica Meridional ou Algarvia (parte imersa da bacia, na figura 2.2) distinguem-se duas diretrizes que testemunham o caráter flexural da sua evolução. Uma delas está orientada sensivelmente WSW-ENE, entre Sagres e Algoz, infletindo para o W-E até Vila Real do Santo António. A outra linha de flexura, de direção W-E estende-se desde a Albufeira e Luz de Tavira. Entre estas duas diretrizes predominam as formações do Jurássico Médio e Superior, moderadamente enrugadas, com anticlinais de vergência apontadas para o sul, por vezes cavalgantes neste mesmo sentido. A massa evaporítica adjacente (Hetangiano), essencialmente constituída por sal-gema (halite), injetou-se através de importantes fraturas (Albufeira) ou ascendeu, formando anticlinais diapíricos, como em Loulé, permitindo a sua exploração mineira em profundidade (Galopim de Carvalho 2003).

O Cenozóico da Bacia de Algarve inicia-se com a formação Carbonatada de Lagos – Portimão, essencialmente representada por biocalcarenítos de fácies litoral, muito fossilífero, de idade compreendida entre o Burdigaliano e o Langhiano. A esta unidade, de fácies marinhas, sucede-se uma série siliciclástica, essencialmente arenítica, com intercalações conglomeráticas (areias feldspáticas e areias areníticas de Olho de Água e Arenitos Calcários com Seixos de Faro), com restos fósseis, de idade estimada entre o Sarravaliano e o Tortoriano inferior. O Miocénico superior algarvio mantém as fácies marinhas, especialmente representadas pelos estongolitos e diatomitos de Mem Martins

² Elemento marno- é equivalente ao mais usado margo-. Ambos são legítimos. Marca radica o latim *marga*, com idêntico significado, e marna é a forma mais usada no século XVII.

(Tortoniano inferior), e pelos siltes glauconíticos da Campanha de Faro com valores compreendidos entre 10 e 7 milhões de anos (Antunes et al. 1986 citado por Galopim de Carvalho 2003). Com idade não definida, entre o Pliocénico e o Pleistocénico, um conjunto arenítico – argiloso, avermelhado a acastanhado, por vezes com posólitos limoníticos (às vezes também manganésíferos) e leitos de seixos rolados, bem desenvolvidos entre Faro e Quarteira.



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 * 17

Figura 2. 2. Mapa geológico da região do Algarve. 1-Holocénico; 2-Pleistocénico; 3-Pliocénico; 4-Miocénico; 5-Paleogénico; 6-Cretácico; 7-Jurássico; 8-Jurássico inferior-Triásico superior; 9-Maçiço intrusivo de Monchique; 10-Vestefaliano; 11-Namuriano; 12-Viseano; 13-Tournaisiano; 14-Fameniano; 15-filões; 16-falha; 17-Loulé (adaptado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000)

2.1.3. Enquadramento geológico local

O diapiro de Loulé encontra-se localizado no SW da Península Ibérica, numa Província Geológica de idade Mesozóica, denominada de Bacia Algarvia. Esta bacia é contemporânea da Bacia Lusitânica e formou-se durante a abertura dos oceanos de Tétis e Atlântico, sofrendo inversão. Este fenómeno é induzido pela colisão das placas Africana e Euroasiática no Cretácico terminal. Ambas as bacias constituíam ambientes geotectónicos do tipo margens passivas. A evolução dinâmica dos oceanos de Tétis e Atlântico marcou a atuação duma orogenia - o Ciclo Alpino, até aos dias de hoje (Lopes et al. 1998; Terrinha 1998).

O diapiro de Loulé apresenta uma estrutura em domo (Figura 2.3), com forma elipsoidal e com o eixo maior do anticlinal orientado WSW-ENE. Este diapiro está sepultado sob uma espessura de cerca de 32 m de materiais de idade quaternária, encontrando-se encaixado em calcários e dolomitos de idade Jurássica e apresenta um “cap rock” constituído essencialmente por margas gipsíferas. Este “cap rock” que se encontra nos bordos e no topo do diapiro impede a passagem de água dos aquíferos para

a massa de sal, evitando assim a sua dissolução. A massa de sal é recortada por abundantes filões de rochas básicas, que são visíveis nas galerias da mina de Loulé (Manuppella 1992; Lopes et al. 1998).

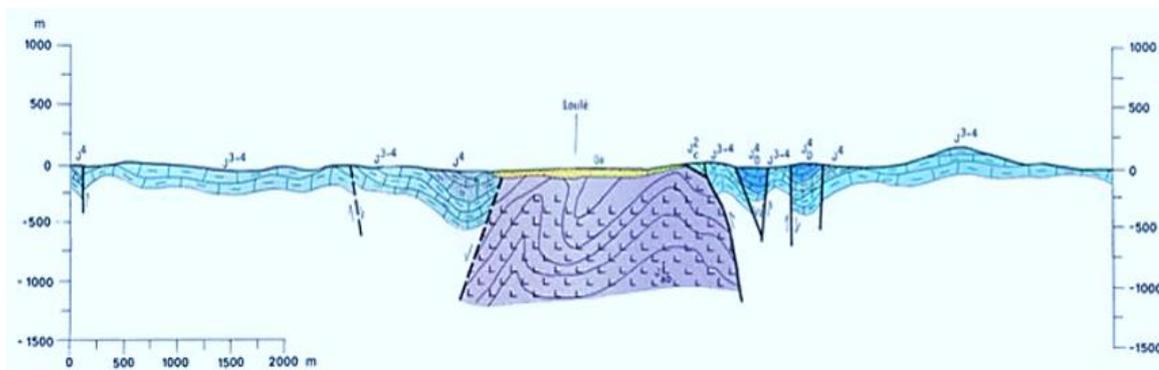


Figura 2.3. Corte geológico do diápiro de Loulé. Onde: Qa - Plistocénico; J4 e J4 - Kimeridgiano; J3-4 – Oxfordiano – Kimeridgiano; Jc - Caloviano; Jab - Jurássico inferior – Triásico superior (adaptado da Carta Geológica de Portugal à escala 1:500 000)

2.1.4. Geomorfologia

O Algarve abrange duas unidades morfoestruturais: a ZSP do Maciço Hespérico, resultado da estruturação distensiva da bacia e da subsidência devido à fracturação e ao estiramento litosférico, provavelmente associada à abertura do Atlântico Central e a Orla Meridional ou Algarvia, formada numa fase pós-rift, provavelmente associada a eventos orogénicos alpinos. Geomorfologicamente, a ZSP corresponde quase inteiramente à Serra, enquanto a Orla Algarvia compreende o Barrocal e o Litoral (Trindade 2007).

Os terrenos da plataforma continental submersa algarvia correspondem, grosso modo, ao prolongamento das unidades referidas em Terra, sendo constituídos por formações progradantes neogénicas e quaternárias, localmente afetadas por falhas, de orientação preferencial NNE-SSW, e por diápiros (Magalhães 1999).

A plataforma algarvia está coberta essencialmente por sedimentos areno-siltoargilosos. Como se pode observar pela figura a seguir (figura 2.4), a maior parte dos sedimentos apresentam mais de 40% de finos, sendo classificados como lodos e, por isso, sem potencial extrativo (a azul na figura 2.4). Parte importante é ainda ocupada por areias e cascalhos com fração argilosa compreendida entre 10 e 40% (a branco na Figura 2.4). Contudo, junto à costa, a pequenas profundidades, encontram-se sedimentos mais grosseiros, nomeadamente areia cascalhenta (a laranja claro na figura 2.4) e localmente podem assumir características de cascalho arenoso (a laranja mais escuro na figura 2.4) (Dias et al. 1980; Magalhães 1999).

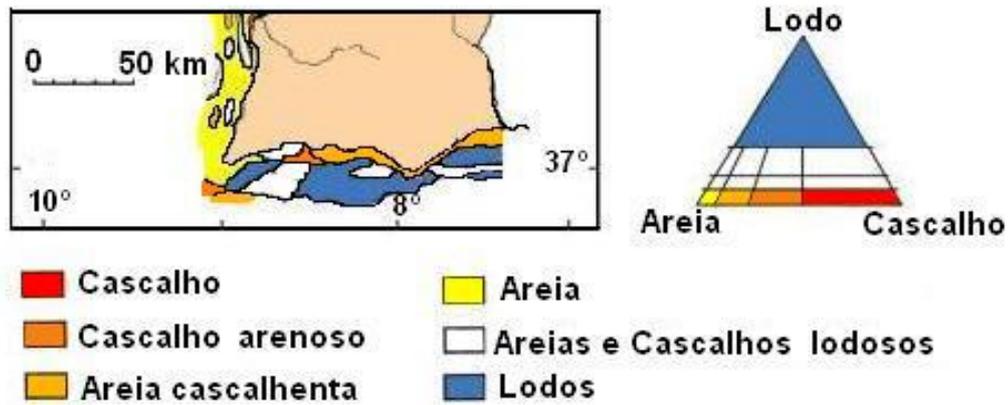


Figura 2. 4. Depósitos sedimentares na plataforma continental algarvia (Dias et al. 1980).

A geomorfologia desta parte da costa algarvia é relativamente uniforme, consistindo numa sequência de extensos cordões arenosos intercalados com arribas talhadas em formações detríticas atribuídas ao Plio-Pleistocénico. A diversidade geomorfológica, a natureza litológica e estrutural dos terrenos, bem como as características climáticas e de cobertura vegetal, conduziram à subdivisão da região do Algarve em 3 unidades geomorfológicas com características próprias, de Norte para Sul (Figura 2.5): Serra, Barrocal e Litoral (Trindade 2007).

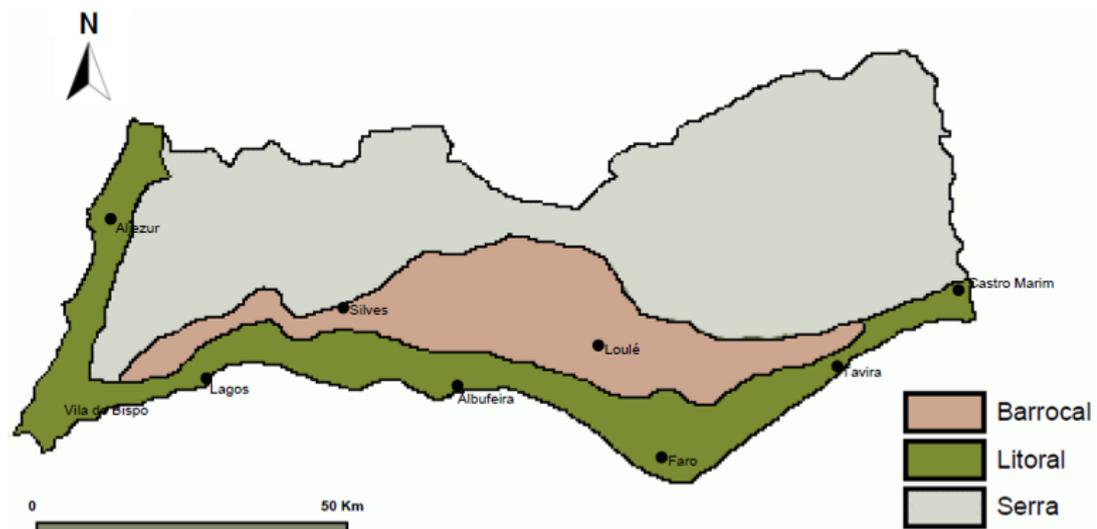


Figura 2. 5. Localização das três subdivisões geomorfológicas do Algarve (Adaptado por: Gonçalves 2009).

A Serra algarvia (ou Alto Algarve) corresponde à zona mais setentrional do Algarve e é o prolongamento da peneplanície do Baixo Alentejo. Abrange a maior parte da região do Algarve (1813 Km²) e constitui a zona mais elevada (altitude máxima de 900 m). Compreende os dois relevos de maior expressão do Sul de Portugal: a Serra do Caldeirão, formada por xistos e grauvaques com idade compreendida entre o Devónico superior e o Carbónico, e a Serra de Monchique, constituída essencialmente por sienitos nefelínicos do Cretácico superior. A relativa homogeneidade litológica, a

baixa permeabilidade e a dureza dos terrenos, originaram uma rede hidrográfica densa, hierarquizada e bem encaixada. A rede hidrográfica caracteriza-se por vales profundos de flancos abruptos, meandrizados em vastas extensões, e interflúvios bem marcados, com vertentes de declive acentuado e topos arredondados. Os terrenos encontram-se muito dobrados e falhados como resultado de uma tectónica ativa conferindo-lhes fraca resistência à erosão, o que associado a uma vegetação dispersa conduz à formação de depósitos de vertente argilosos e muito instáveis (quando saturados pela água das chuvas) provocando deslizamentos de massa (Trindade 2007).

O Barrocal (ou Algarve Calcário) localiza-se na zona central do Algarve e separa a Serra do Litoral, constituindo a sub-região com uma expressão mais reduzida (991 Km²) e onde se encontra uma altitude máxima de 479 m. Esta área assume maior expressão entre Silves e S. Brás de Alportel, diminuindo para leste e oeste. A Leste de Conceição de Tavira a Serra contacta diretamente com o Litoral. É constituído por formações carbonatadas de idade mesozoica, cuja base assenta em discordância angular sobre o soco paleozoico. O relevo é formado por uma série de alinhamentos E-W, condicionados por vales de fratura ou de erosão diferenciada resultante da heterogeneidade litológica. Estas características condicionaram a formação de relevos estruturais do tipo “pseudo-mesas” com topos planos formados pela presença de níveis compactos e resistentes dos calcários e dolomitos do Sinemuriano. As rochas carbonatadas caracterizam-se por um modelado cársico bastante variado (lapiás, dolinas, uvalas, vales secos, poljes e grutas) e, por esse motivo, o escoamento subterrâneo no Barrocal é muito importante, ocorrendo numerosos locais de sumidouros (Trindade 2007).

O Litoral Algarvio (ou Baixo Algarve ou Beira-Mar) com 1032 Km² de área e 187 m de altitude máxima, estende-se por cerca de 210 km, desde a Praia de Odeceixe, Aljezur, até à foz do rio Guadiana, apresentando uma grande diversidade litológica e morfológica. O litoral do Algarve é geralmente dividido em três sectores: Ocidental, com arribas rochosas do Paleozoico; Meridional Oeste, corresponde ao Barlavento algarvio com formações essencialmente mesozoicas e cenozoicas, em geral, de arriba rochosa e com praias nos recôncavos ou na base das escarpas, e; Meridional Este, que coincide com a região do Sotavento algarvio constituído por arribas arenosas do Pliocénico e Pleistocénico e por extensas praias de areias holocénicas; ao contrário dos outros sectores, aqui predominam as costas baixas e arenosas (Figura 2.5).

2.2. ENQUADRAMENTO GERAL DE OBIDOS

2.2.1. Localização geográfica

Leiria é um distrito localizado na zona centro de Portugal, tem uma área de 3 506 km², tornando-se o 13.º maior distrito português. Tem 110 freguesias distribuídas pelos seus 16 conselhos e apresenta como limites, a norte o distrito de Coimbra, a leste os distrito de Castelo Branco e Santarém, a sul com o distrito de Lisboa e a oeste com o oceano Atlântico. O clima é mediterrânico com influencia oceânica.

O Conselho de Óbidos (Figura 2.6) localiza-se no distrito de Leiria, sub-região do Oeste, com 141,55 km² de área e subdividido em 7 freguesias. O município é limitado a nordeste e leste pelo município das Caldas da Rainha, a sul pelo Bombarral, a sudoeste pela Lourinhã, a oeste por Peniche e a noroeste tem costa no oceano Atlântico.



Figura 2. 6. Localização do local de coleta de amostras de Óbidos (imagem de satélite obtida através do Google Earth).

2.2.2. Enquadramento Geológico Regional

A Bacia Lusitânica (Figura 2.7), localizada na Margem Ocidental Ibérica, é uma bacia sedimentar distensiva que se desenvolveu durante parte do Mesozoico, apresentando uma dinâmica que se enquadra no contexto da abertura do Atlântico Norte (Guerreiro 2014; Kullberg 2013).

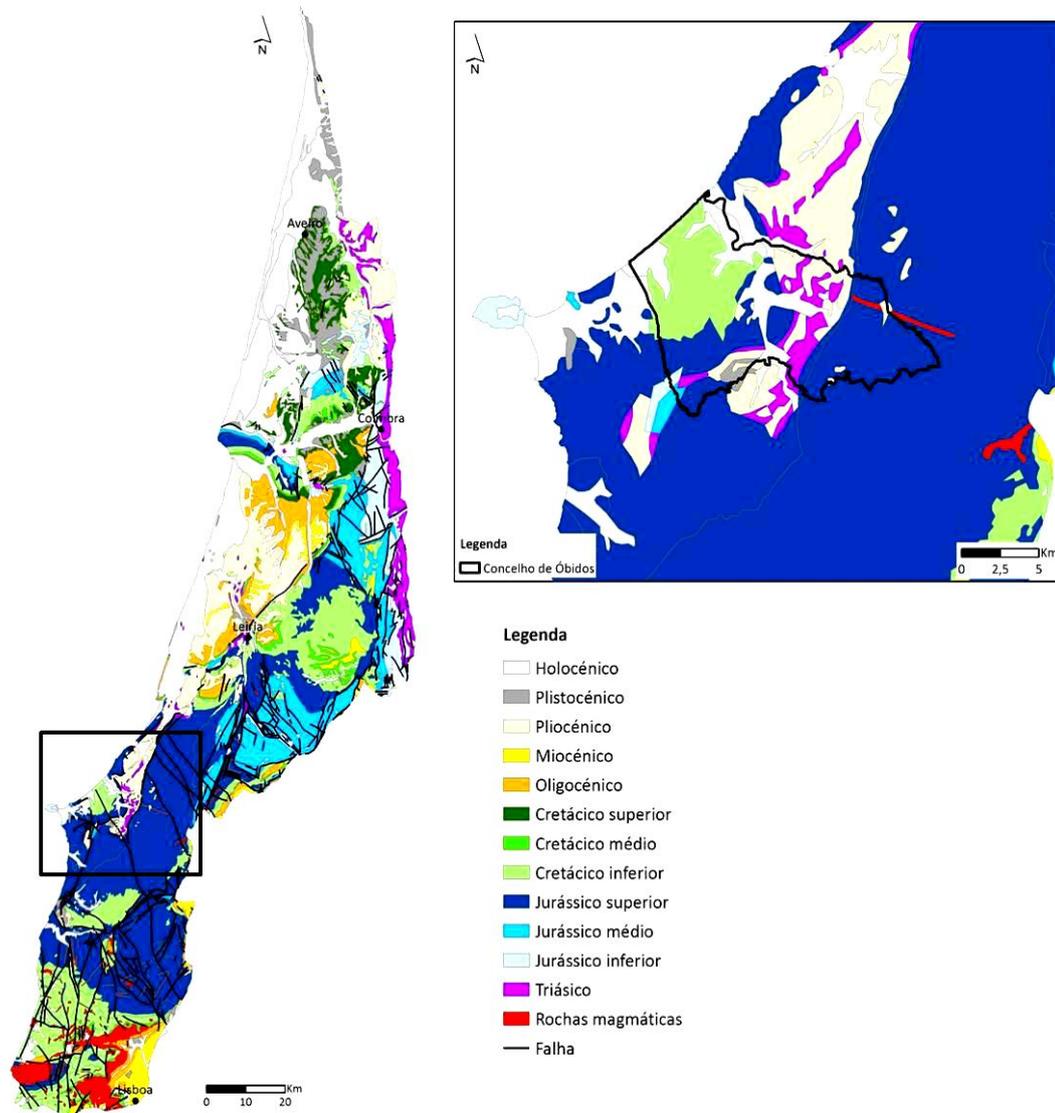


Figura 2. 7. Geologia simplificada da Bacia Lusitânica (informação geológica à escala 1:500 000 adaptada do Atlas do Ambiente, por Lopes 2014).

A bacia mesozoica ocidental ou Bacia Lusitânica, foi gerada em ambiente tectónico de estiramento crustal, desde tempos triásicos (*rifting* sem geração de crosta oceânica) até ao limite Cretácico Inferior/Superior. Esta evolução sofreu dois passos de maior importância: a abertura do Oceano Atlântico Norte (verdadeira abertura a partir do Jurássico Superior), com o afastamento da Eurásia do continente Norte-Americano; e abertura do Tétis, por consequência do movimento relativo entre a Eurásia e África. A bacia engloba diferentes domínios tectono-sedimentares: Sector Norte (N da falha da Nazaré); Sector Central (entre as falhas da Nazaré e Arrife – Vale inferior do Tejo); Sector Sul (S da falha do Arrife). A região de estudo pertence ao Sector Central (Azerêdo et al. 2006; Kullberg 2000).

Esta Bacia apresenta uma forma alongada e uma orientação geral NNE-SSW. As formações que a constituem apresentam uma espessura variável, com cerca de 5 km na sua parte axial, assentando sobre as unidades da Zona de Ossa Morena e possivelmente sobre a Zona Sul Portuguesa. A bacia

sedimentar é individualizada: a E pelo Maciço Hespérico através de contacto pela falha Porto-Coimbra-Tomar; a S pelo ramo desta mesma fratura, com direção NNE, que se estende até ao canhão de Setúbal; a W por um *Horst* hercínico, atualmente materializado pelo arquipélago das Berlengas (Azerêdo et al. 2006; Guerreiro 2014).

Os materiais que preenchem a Bacia Lusitânica provêm do Maciço Antigo, a Este, mas também de uma antiga área continental, a Oeste, representada atualmente apenas pelas pequenas ilhas das Berlengas e Farilhões. De uma maneira geral, pode dizer-se que as rochas detríticas mais ou menos grosseiras predominam na base do Mesozóico, no Cretácico e no Cenozóico. As argilas e margas, com intercalações gresosas, são frequentes no Jurássico superior. Os calcários mais espessos pertencem ao Jurássico médio e constituem a ossatura de alguns dos principais relevos desta zona do país (Azerêdo et al. 2006; Guerreiro 2014; Kullberg 2013).

As repetidas alternâncias de sedimentação grosseira e fina, grande parte de natureza continental, e as variações laterais de fácies e espessura, verificadas nas formações geológicas aqui existentes, poderão ser uma consequência quer das sucessivas oscilações do nível do mar quer das diversas deformações tectónicas das áreas continentais. Segundo Ribeiro *et al.* (1979 citado por Azerêdo 2006), o estilo tectónico na Bacia Lusitânica é caracterizado pela presença de famílias de acidentes de direções variadas que correspondem, em parte, ao rejogo de fraturas tardi-hercínicas (orientações NNE-SSW, ENESSW e NW-SE).

A Formação de Dagorda marca o início do ciclo transgressivo Triásico – Jurássico e passa a unidades calco-dolomíticas, da Formação de Coimbra, já do Sinemuriano. O Jurássico Inferior corresponde, assim, à invasão gradual da bacia pelo mar, instalando-se ambientes marinhos progressivamente mais profundos, em regime globalmente transgressivo embora pontuado por fases regressivas importantes. Durante o fim do Liásico (Jurássico Inferior) início do Dogger (Jurássico Médio), mais propriamente no Toarciano – Aaleniano, há evidências de acentuada regressão relativa. Para as diversas formações existentes na bacia e referência a inúmeros trabalhos (Azerêdo et al. 2006).

No Dogger observa-se, de forma generalizada em toda a bacia, a existência de ambientes marinhos, predominantemente de plataforma carbonatada pouco profunda, mas também de ambiente oceânico; os terrenos a leste (marginais) da Bacia Lusitânica estariam bastante aplanados. Estas sequências mostram que existiu sedimentação carbonatada de baixa profundidade sobre terrenos mais antigos (a leste), hoje expostos, provavelmente com uma extensão maior que a atualmente observada. Observam-se também variações verticais e horizontais de fácies, que ocorrem de maneira gradual e

que correspondem a diversas formações e põem em evidência as características paleo-deposicionais muito dinâmicas. Para o topo da sequência em causa, nos finais do Caloviano, há perturbações do quadro sedimentar a nível bacinal, relacionadas com acentuada regressão de origem tectono-eustática. Assim, a passagem Dogger (Jurássico Médio) para o Malm (Jurássico Superior) é marcada por uma descontinuidade de âmbito bacinal, com superfícies de erosão, lacunas estratigráficas e variedade de fácies sedimentares continentais, salobras e marinhas marginais, correspondendo à Formação de Cabaços, que não ocorre na região de Óbidos (Azerêdo et al. 2006; Zbyszewski e Almeida 1960).

Depositam-se de novo, após esta fase, sedimentos gradualmente mais marinhos (Formação de Montejunto), começando a partir do Kimmeridgiano a ocorrer instabilidade tectónica, diapirismo e forte acarreio terrígeno: geram-se espessas sequências margino-marinhas, salobras e fluviais (Formação de Alcobaça, Formação de Bombarral), além da manutenção, em certos compartimentos da bacia de calcários marinhos, incluindo recifais. Esta fase é acompanhada pelo 2º Ciclo Vulcânico Mesozóico (Azerêdo et al. 2006).

Durante o Cretácico observa-se um período de sedimentação mista, continental e marinha restrita, a SW da bacia. Na zona em apreço, os sedimentos são continentais, fluviais, com depósitos de ambiente oxidante ou redutor alternantes, ou fluvio-lacustres. Estes últimos assentam ao longo da falha de Pragança. Os movimentos verticais são reduzidos, provocando um ligeiro basculamento para oeste do conjunto Guery *et al.* (1986, citado por Azerêdo et al. 2006). Nesta fase ocorre o 3º e último Ciclo Magmático, que gera o Maciço de Sintra, o Complexo Vulcânico de Lisboa, o Complexo sub-vulcânico de Mafra, etc.

No decorrer do Cenozóico as morfologias finais são criadas, como já foi referido, sob um regime tectónico regional compressivo que provoca a ascensão de diapiros salinos por toda a região. O modelado criado é de seguida aplanado, essencialmente depois do Miocénico, com uma transgressão pliocénica. Esta, segundo Cabral (1993 citado por Lopes 2014), gera a superfície de abrasão marinha marcada pela zona aplanada que abrange a zona desde o vale até à Serra dos Candeeiros, que seria a arribas marinha pliocénica. A génese do relevo em vale seria então criada depois de se ter depositado a cobertura pliocénica, que se generalizava até à arribas, por processos compressivos que provocam o cavalgamento nos bordos do vale e conseqüente abatimento da região central, mais plástica.

Por oposição a esta interpretação da evolução cenozóica desta região, existe um modelo que relaciona a morfologia de vale com eventos erosivos ante-pliocénicos que provocam a erosão em vale, o qual é preenchido pelos sedimentos margino-marinhos pliocénicos, sendo *a posteriori* dobrados pela tectónica compressiva cenozóica (Zbyszewski 1959).

2.2.3. Contexto Geológico Local

Óbitos localiza-se na Bacia Lusitânica, numa área caracterizada fundamentalmente por terrenos sedimentares de natureza carbonatada e detrítica, formados a partir do Jurássico inferior, pertencendo estrutural e estratigraficamente à área normalmente designada por Vale Tifónico das Caldas da Rainha, embora de facto esta estrutura seja parte duma unidade estrutural maior, que se prolonga desde o paralelo de Rio Maior até Porto de Mós-Batalha, aproximadamente. Esta região é conhecida desde tempos remotos (Árabes, Romanos...) pelos seus recursos minerais, tais como as águas termais e medicinais e também gesso, sal-gema e caulinos, inertes (areias, diatomitos...) e rochas ornamentais (calcários). Esta variedade de recursos advém da diversidade de eventos tectono-estratigráficos característicos de todo o Maciço Estremenho, provocando variação lateral e vertical das sequências estratigráficas, relacionadas diretamente com os diferentes e contínuos eventos tectono-sedimentares experimentados pela Península Ibérica durante o Meso-Cenozóico (Azerêdo et al. 2006; Lopes 2014).

A região de Óbitos encontra-se num contexto geológico relacionado com a evolução das bacias meso-cenozoicas portuguesas, inserindo-se na Orla Meso-cenozoica Ocidental, conhecida como Bacia Lusitaniana, que corresponde a uma depressão alongada com direção NNE-SSW, cuja abertura coincide com os primeiros estádios da abertura do Atlântico, mostrando de forma mais ou menos clara a evolução dos ambientes sedimentares neste sector, desde a Era Mesozoica até à Atualidade. Esta bacia é limitada a leste pela falha Porto-Coimbra-Tomar, que a separa do Maciço Hespérico, e a oeste por um *Horst* hercínico, materializado atualmente pelos granitos e rochas metamórficas do arquipélago das Berlengas. O bordo sul é limitado pela falha da Arrábida, existindo a norte o confinamento com a Bacia do Porto (Kullberg 2013; Lopes 2014).

2.2.4. Geomorfologia

No concelho de Óbitos individualizam-se várias unidades geomorfológicas, cujas características são fortemente influenciadas pelo tipo de formações geológicas existentes e pelas estruturas tectónicas anteriormente referidas. Atendendo às áreas definidas por (Azerêdo et al. 2006: 28) e considerando os aspetos geológicos e morfológicos observados em campo, individualizam-se as seguintes unidades (Figura 2.8): vale tifónico das Caldas da Rainha; planalto da Cesareda; plataforma cretácica do Bom Sucesso; lagoa de Óbitos e Arribas Litorais, e; Relevos jurássicos.

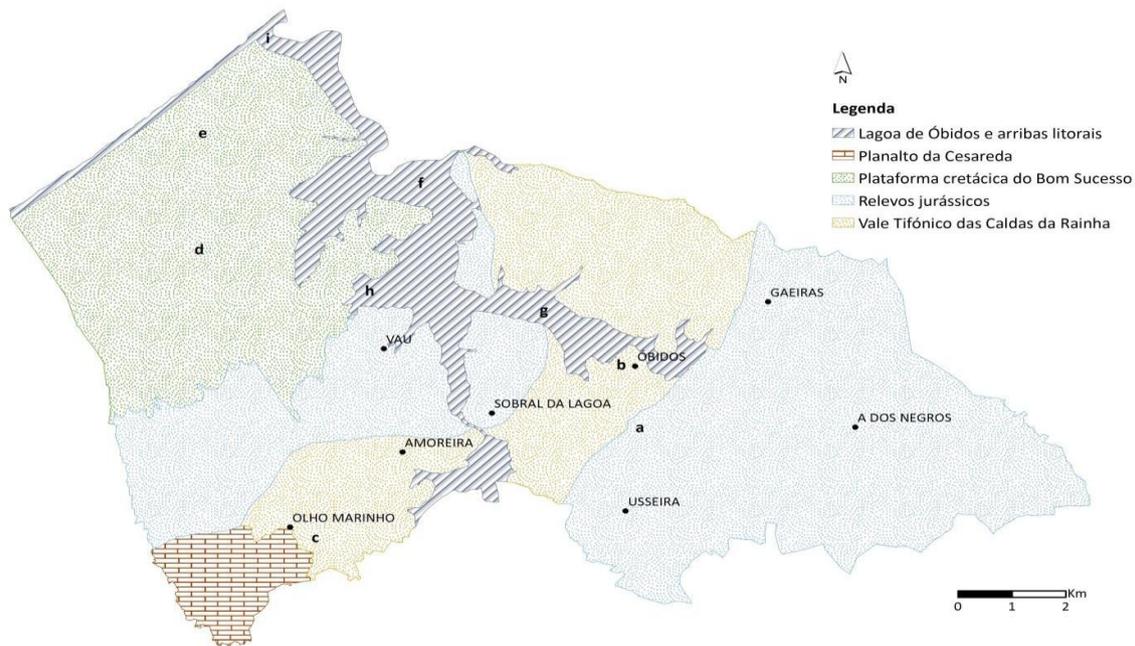


Figura 2. 8. Unidades geomorfológicas identificadas no concelho de Óbidos. Onde a – bordos do val tifónico; b – relevos do interior do vale tifónico; c- superfície aplanada de Olho Marinho; d – superfie envolvente degradada do Bom Sucesso; e – complexo dunar Gronho-Prais d’El Rei; f – Lagoa de Óbidos; g – terraços fluviais artificializados dos rios Real e Arnóia; h – depressão palustre do Vau (Poça do Vau); i – depósitos de praia e arribas litorais (Azerêdo et al. 2006).

Nestas unidades destacam-se os seguintes aspetos geomorfológicos (Lopes 2014: 19):

Vale tifónico das Caldas da Rainha:

- Bordos do vale tifónico – relevo caracterizado por um rebordo em costeira, com assimetria no pendor dos flancos. O Complexo da Dagorda é visível na base da vertente, identificando-se no topo os calcários e margas do Jurássico médio e superior;
- Relevos do interior do vale tifónico – afloramentos localizados no interior do vale tifónico, constituídos por calcários dolomíticos do Complexo da Dagorda, que oferecem maior resistência à erosão relativamente às margas e argilas salíferas;
- Superfície aplanada de Olho Marinho – área com topografia aplanada localizada na parte terminal do vale tifónico, que resulta da sedimentação de tufos calcários formados a partir da exsurgência de água subterrânea do aquífero da Cesareda (nascente do Olho Marinho).

Planalto da Cesareda:

- Superfície de aplanção bem conservada constituída por formações carbonatadas do Jurássico, com evidências de carsificação. Em algumas zonas do planalto é possível observar lapas, grutas e galerias, instaladas ao longo de discontinuidades. No limite norte observa-se o desnível originado pela falha da Serra d’El-Rei.

Plataforma cretácica do Bom Sucesso:

- Superfície envolvente degradada do Bom Sucesso – superfície de aplanção relativamente extensa, degradada pelo encaixe da rede de drenagem;
- Complexo dunar Gronho-Praia d’El Rei – formado a partir da sedimentação eólica de areias de idade plisto-holocénica.

Lagoa de Óbidos e Arribas Litorais:

- Lagoa de Óbidos – laguna costeira pouco profunda constituída a montante por dois braços, o Braço da Barrosa da margem norte e o Braço do Bom Sucesso na margem sul, entre os quais desaguam o rio Arnóia e o rio Real, que são responsáveis por grande parte da afluência de água doce à Lagoa;
- Terraços fluviais artificializados dos rios Real e Arnóia – áreas aplanadas adjacentes às margens das principais linhas de água afluentes à Lagoa de Óbidos, constituindo antigos terraços fluviais de inundação marcados atualmente pela atividade humana;
- Depressão palustre do Vau (“Poça do Vau”) – depressão relacionada com o assoreamento de uma região inundada de baixa profundidade que prolongava a Lagoa de Óbidos para sul;
- Depósitos de praia e Arribas Litorais – sub-unidade dividida em duas áreas, uma a norte da Lagoa de Óbidos, caracterizada por arribas muito inclinadas e cortadas em arenitos do Jurássico superior, e outra a sul da Lagoa, formada por arribas que baixam de altitude a sul.

Relevos jurássicos:

- Unidade formada pelo conjunto sedimentar detrítico do Jurássico superior e dividida pelo vale tifónico, constituindo uma plataforma degradada marcada pela rede de drenagem e a inclinar ligeiramente para leste na área a este do vale tifónico e para NW na área a oeste do vale. Individualiza-se ainda a zona de Sobral da Lagoa, que constitui um relevo em costeira de extensão curta onde afloram as Camadas de Alcobaça, separando duas unidades anteriormente descritas – a Lagoa de Óbidos e o vale tifónico das Caldas da Rainha.

Relativamente à rede de drenagem, salientam-se as duas principais linhas de água na área de estudo, o rio Arnóia e o rio Real, que atravessam o vale tifónico e às quais estão associadas as principais manchas aluvionares existentes no concelho. Estas linhas de água apresentam vales encaixados com vertentes de inclinações acentuadas na área este do concelho e quando atravessam o bordo do vale tifónico, observando-se vales amplos quando são atravessadas litologias mais brandas (Guerreiro 2014).

2.2.5. Tectónica

A tectónica tem um papel relevante na caracterização geológica do concelho de Óbidos, atendendo à importância da estrutura diapírica das Caldas da Rainha na região. A génese da estrutura está relacionada com a ocorrência de falhas profundas que afetam o soco hercínico e com a presença do complexo evaporítico hetangiano, cuja ascensão deformou e perfurou a cobertura sedimentar.

De acordo com a interpretação atual feita por Cabral (1995 citado por Lopes, 2014), a depressão morfológica designada como vale tifónico das Caldas da Rainha, de orientação geral NNE-SSW, foi constituída posteriormente à deposição das areias com lignitos e diatomitos do Pliocénico (Figura 2.9), tendo estes depósitos sido preservados no interior da depressão devido à elevação de ambos os bordos. Apesar da importância da estrutura diapírica na área em estudo, refere-se ainda a existência de várias falhas, nomeadamente:

- Falhas transversais ao vale tifónico;
- Falha da Serra d'El-Rei, que corresponde ao limite N do maciço da Cesareda;
- Falhas paralelas à linha de costa, das quais se destaca nesta área a falha da Esteveira (Lopes 2014: 20).

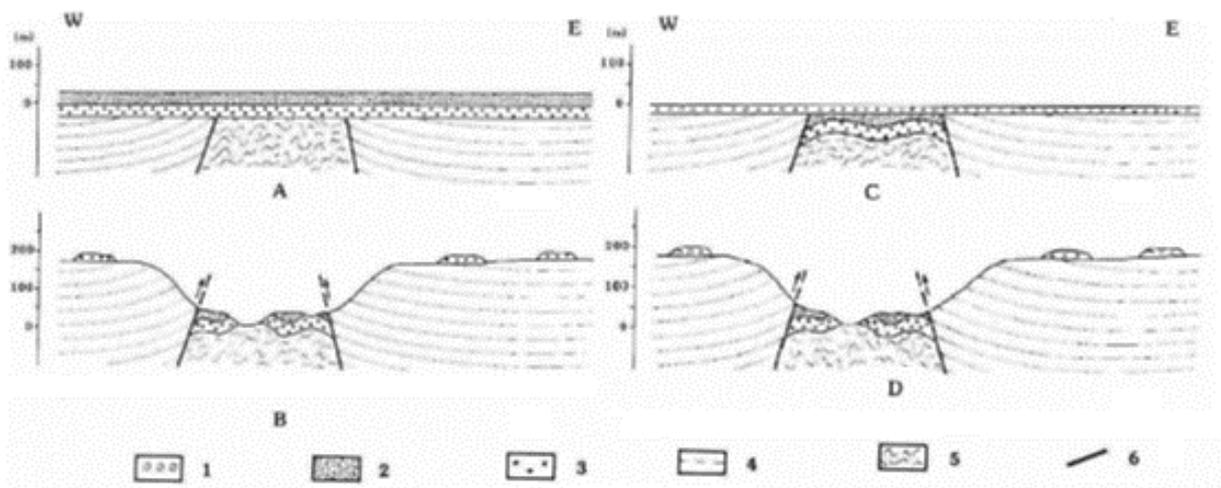


Figura 2.9. Modelos explicativos da evolução dos vales tifónicos da Orla Ocidental. Esquema fora de escala, muito sobreelevados. As altitudes representadas na escala vertical referem-se ao nível de base contemporâneo da fase evolutiva correspondente. 1 – areias azoicas com pequenos calhaus rolados (Pliocénico terminal, -2/-1,6 Ma?); 2 – sedimentos argilo-arenosos, lignitosos e diatomíticos (Pliocénico superior -3/-2,5 Ma?); 3 – areias marinhas fossilíferas (Pliocénico superior -3,5/-2,7 Ma?); 4 – formações mesozoicas encaixantes, consistindo predominantemente em calcários jurássicos; 5 – margas gipsíferas e salíferas dos núcleos diapíricos (Liásico inferior); 6 – falha de bordo do diápiro com sentido da componente de movimentação segundo a inclinação indicada pelas setas (Cabral, 1995 citado por Lopes 2014).

2.3. ENQUADRAMENTO GERAL DE SOURE

2.3.1. Localização geográfica

Coimbra situa-se na região centro de Portugal. Tem uma área aproximada de 4 000 km², o que corresponde a 4,31% do território nacional, tornando-se o 12º maior distrito português. É limitado a norte com os distritos de Aveiro e Viseu, a leste com os distritos da Guarda e Castelo Branco, a sul com o distrito de Leiria e a oeste com o oceano Atlântico. O distrito é constituído por 17 conselhos e 155 freguesias. O clima de Coimbra, divide-se em duas regiões: uma de clima temperado com inverno chuvoso e verão seco e quente e outra de clima temperado com inverno chuvoso e verão seco e pouco quente.

O Concelho de Soure (figura 2.10) pertence ao distrito de Coimbra, com área total de 265,1 km², dividido em doze freguesias e tem por limites, a Norte o Concelho de Montemor-o-Velho; a nordeste, os Concelhos de Condeixa-a-Nova e a leste Penela; a Sul, os Concelhos de Pombal e Ansião, e a Oeste o Concelho de Figueira da Foz. É parte integrante do agrupamento de concelhos da sub-região denominada de Baixo Mondego.

O depósito em estudo, localiza-se no diápiro de Soure, uma estrutura grosseiramente circular, sendo que à superfície é constituída por calcários dolomíticos do Lias (ANCCT 2012).



Figura 2. 10. Localização do local de coleta de amostras de Soure (imagem de satélite obtida através do Google Earth).

2.3.2. Enquadramento Geológico Regional

A Geologia da região de Soure enquadra-se na unidade morfo-estrutural do território designada por Orla Meso-Cenozóica Ocidental de Portugal, a qual, corresponde a setores emersos da Margem Continental Oeste da Ibéria representativos do enchimento sedimentar da Bacia Lusitânica, uma das bacias marginais noroeste-atlânticas ativas após a fracturação da Pangeia e durante as primeiras fases de rifting do Triássico Superior, Jurássico Superior e Cretácico Inferior (ANCCT 2012).

Não surpreende, por conseguinte, que grande parte das formações sedimentares aflorantes no concelho sejam de idade mesozoica, repartindo-se por quatro grandes unidades morfoestruturais com consequente desenvolvimento na paisagem e orografia (Ramos 2008: 41):

- O maciço calcário da Serra do Sicó, situado a Este e em que o substrato de calcários marinhos do Jurássico aflora extensamente;
- O anticlinal de Cabeça Gorda, com orientação Este-Oeste e representado por unidades cretácicas e cenozoicas;
- A área diapírica de Soure, em que o Infralias aflora em depressão erosiva, em conjunto com corpos intrusivos e;
- O setor meridional da região do Baixo Mondego, caracterizado por uma rede de colinas talhadas pela erosão em formações areno-argilosas do Cretácico, Paleogénico e Miocénico com disposição tabular a levemente arqueada, acompanhadas por abundantes depósitos de cobertura cuja génese está relacionada com a evolução plio-pleistocénica da região.

As unidades geológicas da Orla Meso-Cenozoica são resultado de uma sedimentação em depressões individualizadas por barreiras controladas pela subsidência e basculamento de blocos ao longo de falhas. Na evolução destas depressões, reconheceram-se fases de estruturação, marcadas por uma alternância de períodos de reativação dos acidentes hercínicos e períodos em que a subsidência provocou a instalação de dispositivos sedimentares de pequena extensão lateral. A unidade mais antiga do primeiro grande ciclo sedimentar da Bacia Lusitânica é materializada pelas Margas de Dagorda, unidade constituída essencialmente por lutitos e margas verdes, castanhas ou vermelhas, frequentemente gipsíferas e salíferas, com intercalações, mais abundantes para o topo, de calcário dolomítico, calcário margoso em “plaquetes”. As Margas de Dagorda adquirem especial importância pelo facto de estarem associadas à atividade diapírica que condicionou a evolução paleogeográfica da área, em particular nas zonas onde afloram as estruturas diapíricas: diapiros de Soure, do Lena ou de Porto de Mós, de Leiria – Parceiros-Monte Real, S. Pedro de Moel e Sra. da Vitória (Ramos 2008; Pena dos Reis et al. 1992).

Esta unidade ter-se-á gerado durante o primeiro episódio de *rifting*, o qual ter-se-á verificado no Liásico inferior, registado pela megassequência C (C1+C2); Hetangiano-Carixiano inferior (Soares e Duarte 1995). Também Pena dos Reis et al. (1992: 115) considera que “*este episódio de rifting se terá iniciado no Triásico superior, o qual teria precedido o aparecimento do Atlântico Central durante o Jurássico e a consequente separação das placas americana e africana*”.

No Jurássico médio a atividade diapírica ganha uma importância crescente, controlando a evolução de sectores individualizados, quer por barreiras criadas pela ascensão de massas evaporíticas, quer pela subsidência e basculamento dos blocos ao longo das falhas. Nesta fase de *rifting* os depósitos são dominados por sedimentos clásticos aluviais, que interdigitam lateralmente com depósitos margosos e evaporíticos (Rocha et al. 1990).

Uma importante descontinuidade, associada a lacuna estratigráfica, afeta o Caloviano superior e Oxfordiano inferior, o que sugere, segundo Pena dos Reis et al. (1992: 116), “*uma significativa descida do nível do mar, simultânea com uma etapa de elevação térmica que teria antecedido a 2ª fase de rifting*”. Durante este segundo ciclo, fundamental na organização da bacia, as condições ambientais da sedimentação, em paralelo com a diferenciação no espaço e no tempo da subsidência, conduziram a uma mais “complexa” variabilidade das fácies. No Oxfordiano médio a sedimentação inicia-se com a deposição de carbonatos lacustres com influência marinha (Wright, 1985 citado por Ramos 2008).

Quando a plataforma carbonatada atingiu o máximo da sua extensão, as fácies carbonatadas do Cenomaniano médio atingiram as regiões de Ourém, Pombal, Soure e Ançã. A linha de costa passava poucos quilómetros a oriente de Ourém, curvando em direção a Caxarias e seguindo depois para Norte até às proximidades de Pombal. Para além da área diapírica de Soure, infletia para Nordeste, passando entre S. João do Campo e a Ribeira de Ançã e entre Ançã e Cantanhede. A progressão do domínio marinho teve como consequência uma alteração no estilo da sedimentação passando progressivamente de litótipos arenosos, areno-argilosos e areno-carbonatados, mais abundantes na base do Cenomaniano médio, a calcários margo-arenosos, por vezes dolomíticos e a margas arenosas. Estes litótipos, à escala local, organizam-se em sequências positivas, por vezes com carácter oscilante (Soares, 1966 citado por Ramos 2008).

Na parte inferior do Cenomaniano superior verificou-se uma generalização da sedimentação carbonatada, acompanhando um aprofundamento da coluna de água e uma maior abertura da plataforma carbonatada às influências oceânicas. A sedimentação carbonatada processou-se em meio sublitoral a sublitoral superior, sujeita a um regime hidrodinâmico moderado e francamente

carbonatada. O topo do Cenomaniano superior foi marcado por variações significativas no estilo da sedimentação e pela instalação de alguns novos domínios paleogeográficos (Ramos 2008).

A sul do rio Mondego, a sucessão inicia-se por lumachela com fósseis marinhos, a que se seguem areias finas amareladas e depois série continental com depósitos ligníticos e argilas negras, com diatomitos na região de Rio Maior (Zbyszewski 1959).

2.3.3. Contexto Geológico Local

A estrutura diapírica de Soure apresenta uma geometria sub-circular, com um raio de cerca de 3,5 km, e constitui o núcleo de um anticlinal alongado segundo NE-SW (figura 2.11), o anticlinal de Cabeça Gorda. A maioria das unidades encaixantes do núcleo evaporítico está em continuidade estratigráfica e são constituídas por calcários dolomíticos do Sinemuriano (Formação de Coimbra), exceto no bordo NE, onde arenitos do Cretácico assentam em discordância sobre o núcleo da estrutura diapírica, bem como sobre os flancos do anticlinal. A recobrir parcialmente o núcleo encontram-se também formações areníticas do Paleogénico e Miocénico indiferenciados e do Pliocénico (Fernandes 2009).

Na fronteira entre a estrutura diapírica e o encaixante afloram três intrusões magmáticas, de constituição dolerítica (figura 2.11). (Rocha et al. 1981), referem a presença de bacias (Figueiró do Campo a N e outras de menores proporções), associadas à migração da formação evaporítica para o núcleo dos anticlinais.

Localmente, o gesso aflora em especial em Carvalheira de Baixo e em S. José do Pinheiro se bem que em Grisonia, no limite N do diápiro, ocorra gesso disperso em margas. Ocorrem também as margas hetangianas localmente ricas em gesso. No fundo, estas formações constituem o “cap-rock” da estrutura diapírica que se encontra fortemente condicionada por numeroso cortejo de falhas com orientações dominantes N-S, NWSE e NE-SW, e que se desenvolve em profundidade ocorrendo sal-gema a partir dos 100-150 metros (ANCCT 2012; Velho e Campos 2006).

A lavra que foi desenvolvida inicialmente teve como condicionante a presença do jogo de falhas (figura 2.11). De facto, a ocorrência de uma falha de orientação NW-SE permitiu a abertura de uma frente de exploração na parte E do depósito. A exploração desenvolveu-se para W, ao longo da falha e infletiu para S quando se verificou a presença de um importante acidente NS. Estas duas falhas permitiram a extração de gesso com estrutura em “chevron³” mas a cobertura de areais pliocénicas⁴

³ A Estrutura Chevron refere-se a dobras onde os ápices são terminados em ângulo, parecendo quebrados, mas os flancos mantêm a mesma espessura.

dificultou a lavra tendo sido estas retiradas. Devido à impossibilidade física de explorar em profundidade e em superfície, obrigou ao alargamento da área de extração o que deu origem ao aparecimento de uma extensa formação de gesso negro de qualidade inferior designado por “cascão”. Para E surgem diversos alinhamentos de gesso microgranular, por vezes com veios de selenite, com elevada dureza e alinhados numa direção E-W. A zona mais interessante do depósito do ponto de vista económico localiza-se na parte E-SE, onde aflora uma mancha de gesso microgranular com elevado grau de pureza (Velho e Campos 2006).

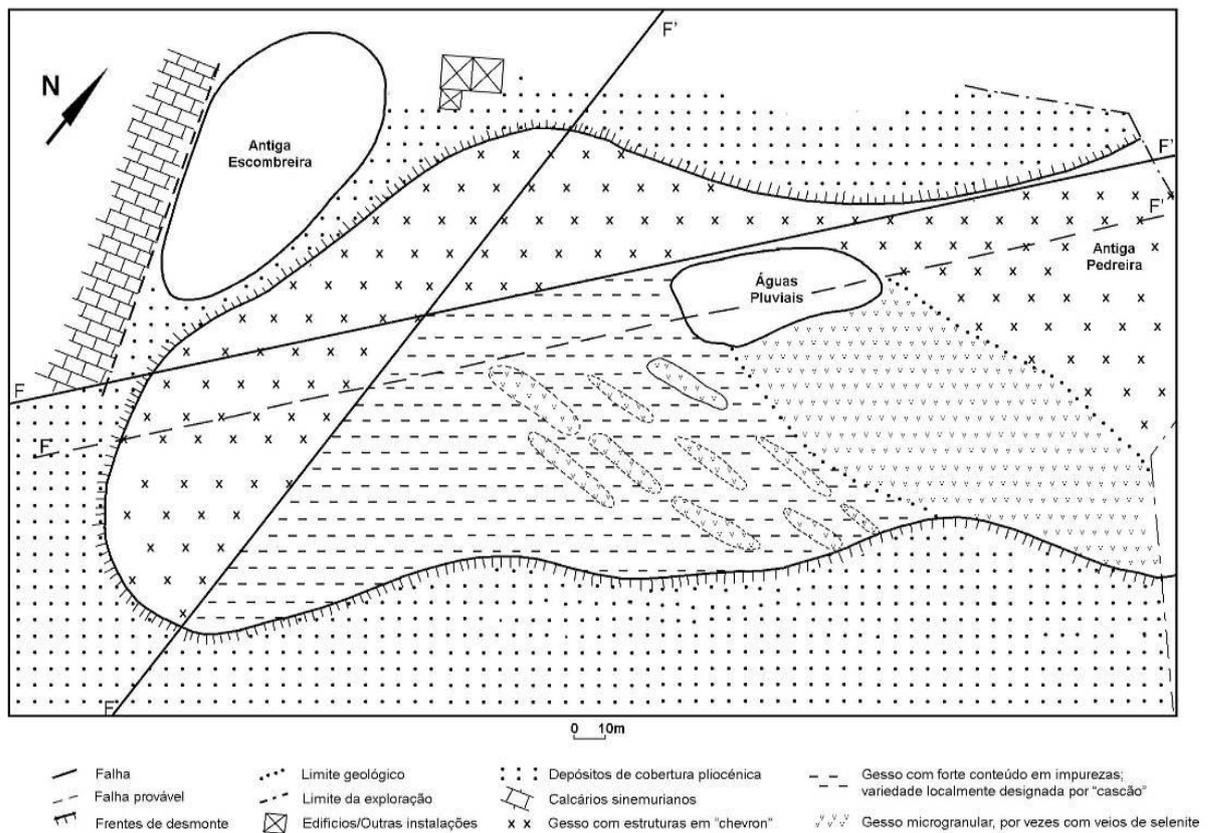


Figura 2. 11. Mapa geológico do depósito de gesso de S. José do Pinheiro (Velho e Campos 2006:1074).

O depósito corresponde a uma fácies de natureza evaporítica constituída na sua totalidade por um complexo de margas gipsíferas com uma tonalidade cinzento-escura, com reflexos azulados, passando nalguns pontos a azul-negro e noutros a cinzento acastanhado. Surgem, também, intercalações irregulares de níveis esbranquiçados de gesso, muitas vezes lenticulares. O gesso apresenta-se sob diversas formas, quer em massa granulosa, quer fibrosa com brilho sedoso. Localmente, o gesso apresenta-se na variedade selenite, em veios incolores, transparentes, fornecendo boas superfícies de

⁴ As areias pliocénicas constituem o material de cobertura sendo indispensável a sua remoção para a extração de gesso. Estas areias, encontram-se relativamente bem calibradas, são de grão fino e possuem uma cor esbranquiçada. A fração argilosa não é demasiado significativa, sendo os grãos de areia constituídos essencialmente por quartzo.

clivagem. São igualmente comuns os veios, muito sinuosos e finos, de gesso fibroso, na variedade espato acetinado.

O jazigo apresenta-se profundamente conturbado pelos movimentos tectónicos halocinéticos de tal modo que se torna praticamente impossível a avaliação de espessuras das bancadas de gesso bem como a sua atitude. As variedades de gesso presentes evidenciam mais do que um ciclo evaporítico tendo o depósito sedimentar sido formado numa bacia semi-isolada. A série sedimentar é resultante da sobreposição de bancadas de espessura variável e com características litológicas distintas devido a variações da concentração de sais dissolvidos na água bem como do material residual que periodicamente afluía à bacia. Estas variações explicam a complexa distribuição litológica dos tipos de gesso (Velho e Campos 2006).

A fração arenosa é constituída essencialmente por moscovite e por quartzo euédrico, hialino. Os grãos de quartzo apresentam normalmente um diâmetro inferior a 0,5 mm e apresentam-se angulosos. A ilite constitui o mineral argiloso predominante (tabela 2.1).

Tabela 2. 1. Composição mineralógica média (Velho e Campos 2006:1072)

Fração carbonatada (%)	Fração arenosa (%)	Fração fina (%)	Gesso (%)
71,4	3,2	24,0	1,5
20,5	1,2	10,4	67,9

O acidente tectónico correspondente ao anticlinal diapirico de Soure, cuja expressão morfológica se traduz numa depressão grosseiramente circular, com cerca de 3 km de diâmetro. O seu núcleo consiste numa unidade constituída por margas cinzentas e acastanhadas que se intercalam com níveis de gesso mais ou menos puro, assim como veios deste mineral (Formação de Dagorda ou “Margas de Dagorda” do Hetangiano – 199 MA). Segundo a interpretação paleogeográfica admitida pela generalidade dos autores, esta formação regista o desenvolvimento, em fase precursora da abertura do oceano Atlântico, de vastos meios lagunares distribuídos ao longo de uma estreita faixa marginal à bordadura do Maciço Antigo e controlada por sistemas distensivos com direção dominante NNE – SSW. O seu progressivo alargamento conjugado com falhas NW-SE veio permitir a subida dos corpos evaporíticos ainda durante o Mesozóico, tendo-se desenvolvido estruturas anticlinais diapiricas com esta direção e formando-se vales tifónicos onde a erosão expôs os núcleos diapíricos (ANCCT 2012).

2.3.4. Geomorfologia

As principais características geomorfológicas da região são:

A zona da Serra

A zona enquadrada na Serra é constituída essencialmente por rochas carbonatadas. Constituída por bancos de calcário margoso, bastante compacto. Calcários oolíticos e pseudoolíticos encontram-se na aldeia Casal Cimeiro. Na zona serrana é visível uma cobertura vegetal essencialmente rasteira e perfeitamente adaptada a solos pobres. A riqueza florística deve-se sobretudo às comunidades de orquídeas que se desenvolvem nos substratos calcários, à variedade de ervas aromáticas/medicinais, às manchas de carvalho português (Degraças) e oliveiras. (ANCCT 2012).

Arenitos do Carrascal

Os Arenitos do Carrascal ou Formação da Figueira da Foz (Aptiano superior a Cenomaniano médio; 109 MA a 90 MA), afloram entre Casa Velha e a vertente ocidental do Cabeço da Mucata em discordância sobre formações calcário - margosas do Toarciano-Aaleniano e Kimmeridgiano. Desenvolvem-se para Norte (Vila Nova de Anços) e para Este (Fatacos e Cavaleiros) em discordância com o Lias e Dogger. A formação é de natureza detritica com cerca de 230 m de espessura, constituída por alternância de termos grosseiros, conglomeráticos ou greso-conglomeráticos e níveis argilosos avermelhados, onde existe grãos de quartzo em abundância e níveis argilosos. Na aldeia da Lagoa, é possível observar facilmente a granulometria, apresentando diminuição de calibre dos grãos da base para o topo da formação (ANCCT 2012).

Na base, assenta em discordância sobre unidades do Jurássico superior e, no topo, surge em continuidade aparente com a formação atrás descrita (zona da serra). As litofácies mais comum, segundo Callapez e Soares Pinto (2003: 4) consistem em:

- Conglomerados do tipo *clast-supported* ou *matrix-supported* em que predominam clastos arredondados e sub-angulosos de quartzo e quartzo leitoso;
- Arenitos grosseiros e médios, mal calibrados, com clastos de quartzo, feldspato e mica de coloração esbranquiçada a amarelada;
- Lutitos e argilitos maciços ou laminados, com coloração avermelhada ou esbranquiçada, contendo ocasionalmente restos vegetais de fetos, de gimnospérmicas e de angiospérmicas.

Acidente tectónico de Soure

O acidente tectónico correspondente ao anticlinal diapírico de Soure, cuja expressão morfológica se traduz numa depressão grosseiramente circular, com cerca de 3 km de diâmetro, e cujo núcleo consiste numa unidade constituída por margas cinzentas e acastanhadas que se intercalam com níveis de gesso mais ou menos puro, assim como veios deste mineral (formação de Dagorda ou “Margas de Dagorda” do Hetangiano – 199 MA). Segundo a interpretação paleogeográfica admitida pela generalidade dos autores, esta Formação regista o desenvolvimento, em fase precursora da abertura do oceano Atlântico, de vastos meios lagunares distribuídos ao longo de uma estreita faixa marginal à bordadura do Maciço Antigo e controlada por sistemas distensivos com direção dominante NNE–SSW. O seu progressivo alargamento conjugado com falhas NW-SE veio permitir a subida dos corpos evaporíticos ainda durante o Mesozoico, tendo-se desenvolvido estruturas anticlinais diapíricas com esta direção e formando se vales tifónicos onde a erosão expos os núcleos diapíricos (ANCCT 2012).

Formação argilo-gresosa e conglomerática

A formação argilo-gresosa e conglomerática da Senhora do Bom Sucesso (Oligocénico - Miocénico Médio – 33 MA) aflora em Casalinhos e Vinha da Rainha. Assenta em descontinuidade sobre as Areias e Argilas de Taveiro, é de difícil observação e corresponde a um depósito essencialmente arcósico a subarcósico, médio a muito grosseiro, por vezes conglomerático, imaturo a submaturo e esbranquiçado a esverdeado com manchas avermelhadas e acastanhadas. Com estrutura geral entrecruzada (ANCCT 2012).

Calcários da Costa D’Arnes

Os “Calcários apinhoados da Costa D’Arnes” ou Formação Carbonatada (do Cenomaniano – Turoniano - 99 MA) consiste numa sucessão carbonatada, composta por alternância de grés margoso, margas gresosas e calcários margo-gresosos. Sobrepondo-se calcários margosos, com textura concrecionada ou apinhoadas com cerca de 15-20 metros em Alencarce. Estes calcários apresentam uma fauna fóssil marinha muito diversificada, gastrópodes, equinídeos, bivaes entre outros. Corresponde a uma transgressão marinha que provocou a submersão de grande parte da orla a Norte da Nazaré (ANCCT 2012).

Na base, as fáceis dominantes consistem em grés margosos, marga margosa e calcários margosos com fosseis abundantes de ostreídeo *Gyrostrea ouremensis*; distinguem-se calcários

apinhoados com amonoides (*Neolobites*) e uma fauna bentónica abundantíssima e muito diversificada, composta por equinídeos (*Hemiaster*, *Heterodiadema* etc) gastrópodes (*Cimolithium*, *Harpagodes*) e bivalves (*Pycnodonte*, *Neithea*, etc.). As fáceis de calcário margoso apinhoado estendem-se até aos níveis superiores de formação e intercalam-se com diversos estratos espessos de calcário compacto de cor creme (Callapez e Soares Pinto 2003).

Areias grés e argilas

As areias grés e argilas (Pliocénico- 5,3 MA a 1,8 MA) é constituído por arenitos argilosos grosseiros acastanhados ou castanhos avermelhados alternando com camadas finas de seixos com diferentes graus de rolamento. Junto à vila de Soure as formações arenosas apresentam intercalações de lignito, carvão que já foi explorado, vestígios dessa atividade existem em Pinheiro e Alencarce (ANCCT 2012).

Doleritos

Os Doleritos que atravessam os calcários dolomíticos do Sinemuriano que se localiza a NE de Soure entre Alencarce e Cavaleiros; neste afloramento de Doleritos estes são classificados em três tipos: de grão grosseiro, esfénicos e com feldspato dominante. Atualmente encontram-se quase totalmente reduzidos a solo, no entanto ainda se podem encontrar raros blocos visíveis (ANCCT 2012).

3. CONCEITOS E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No presente capítulo faz-se uma abordagem geológica e química do gipsito, enfatizando as suas características mineralógicas, a nomenclatura, a obtenção e reservas no mundo e especialmente, em Portugal. Já o gesso é retratado de forma mais abrangente, envolvendo desde o seu processo de produção até à sua disposição final, focando as suas propriedades físicas – químicas e seu potencial uso e aplicações como aditivo em cimento, na argamassa e em dermocosméticos, que é o objeto de estudo do presente trabalho. Alguns pontos aqui apresentados servirão de pressupostos teóricos do trabalho e serão objeto de análise crítica a partir dos resultados da presente pesquisa.

3.1. GIPSITO: A MATÉRIA-PRIMA

Segundo Galopim de Carvalho (2006: 266) *“Entre nós, o termo gesso... nome da rocha evaporítica (gypsite de ingleses e franceses) para a qual propomos a adoção do termo **gipsito**, em coerência com as regras da nomenclatura petrográfica, a semelhança do brasileiro gipsita”*.

Gipsite é o termo mais adequados ao mineral no estado natural, enquanto o “gesso” é a denominação comercial atribuída ao pó do sulfato de cálcio hidratado, isto é, o termo apropriado para designar o produto calcinado (Villanueva et al, 2006 citado por Lopes 2012)

Em termos de geologia, o gipsito é uma rocha sedimentar de origem química e salina, formada por precipitação de sais. Esta precipitação ocorre devido às mudanças nas condições físico-químicas do meio. O gipsito é uma rocha rica em mineral gipsite, formado a partir de reações entre os elementos em suspensão e os outros materiais externos, como o oxigénio e hidrogénio da água.

Ela tem sua origem, em geral, devido à precipitação do sulfato de cálcio contido em águas marinhas submetidas à evaporação. As condições necessárias para a formação de evaporitos são variáveis como, por exemplo, a água do mar que deve conter aproximadamente 3,5% de salinidade. A quantidade de água que entra nos lagos de água salgada deve ser menor do que a água que evapora. Quando a quantidade de água que evapora alcança 80%, a precipitação de evaporito começa a ocorrer, seguindo uma ordem, onde componentes mais insolúveis como a gipsite precipitam primeiro. Após o desaparecimento de 90% da água original outros minerais solúveis como a halite começam a se formar. A qualidade do gipsito é determinada pelo teor de gipsite presente na rocha. O total de impurezas varia desde uma proporção muito pequena até o máximo de cerca de 6% (constituído por SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃ e MgCO₃) (Baltar et al. 2005; Canut 2006; Galopim de Carvalho 2006).

3.1.1. Mineralogia

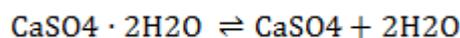
O mineral gipsite, é quimicamente, um sulfato de cálcio bihidratado, com a fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o que implica teoricamente a presença de 32,5% de CaO , 20,9% de H_2O e 46,6% de SO_3 . Os minerais de sulfato de cálcio podem ocorrer na natureza nas formas bihidratada (gipsite: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), desidratada (anidrite: CaSO_4) e raramente, semi-hidratado (bassanite: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). O CaSO_4 e $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ apenas existem metaestavelmente. Esta última, é de difícil identificação e representa apenas cerca de 1% dos depósitos minerais de sulfato de cálcio (Deer et al. 2014; Olson 2002).

Geologicamente, a gipsite é um mineral que se cristaliza no sistema monoclinico, apresenta habito prismático, ocorrendo por vezes no habito tabular, por vezes em germinações de ferro de lança ou caudal de andorinha e, geralmente, é maciço e granular (figura 3.1). Foi, Lavoisier em 1768, o primeiro a investigar os princípios da tecnologia da gipsite (Galopim de Carvalho 2006).



Figura 3. 1. Cristais de gipsite e a relação entre os eixos num sistema monoclinico. Fonte: (Trovão 2012)

A fórmula química da gipsite, anidrite e bassanite são semelhantes e se diferenciam apenas quanto à proporção de água de hidratação, que se apresenta com diferentes combinações. Este facto torna a gipsite e algumas espécies de anidrite (II e III) instáveis, sofrendo modificações em suas composições de acordo com as diferentes situações de temperatura e pressão a que são submetidas. Com isso, a gipsite presente na superfície terrestre pode perder água e então tornar-se um material anidro (equação 3.1). O processo inverso pode acontecer, onde a anidrite encontrada em regiões mais profundas, aproxima-se da superfície através de fenómenos geológicos como o movimento tectónico e erosão do solo. Este acontecimento permite o contato do material anidro com a água e então ocorre uma reidratação, formando uma nova composição, a qual é chamada gipsite secundária, pois esta apresenta estrutura cristalina diferente da anidrite e da gipsite original (Baltar et al. 2005).



Equação 3. 1. Transformação reversível de gipsite em anidrite na presença da água.

O gipsito pode aparecer em diversas variedades, a destacar:

- Selenite – apresenta cristais com clivagem largas, incolores e transparentes, encontrada muitas vezes, a preencher falhas nas rochas e usada em larga escala como vidro de janela, transmitindo uma luz semelhante ao luar, donde surgiu a designação (*selenite*, do latim lua).
- Alabastro (de *Alabastron*, nome de uma cidade egípcia) – variedade muito puro, ocorre sob forma de rocha maciça, microgranular, rósea ou verde, translucido e idêntica ao mármore, devido a sua baixa dureza, são usadas em esculturas desde a antiguidade e ocorrem, geralmente em zonas de grande depósito de gesso.
- Espato acetinado – ocorre sob forma de agregado fibroso translucido, com superfícies exibindo um brilho nacarado, trata-se dum material com forma de agulha depositadas em fraturas e ao longo de planos de estratificação (Velho et al. 1998; Deer et al. 2014).

A composição química da gipsite e suas propriedades físicas são demonstradas na tabela 3.1.

CaO

Tabela 3. 1. Composição química e propriedades físicas do gipsito (Costa 2013: 21).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	CaO	32,5 %
	SO ₃	46,6 %
	H ₂ O	20,9 %
Propriedades físicas	Classe	Sulfatos
	Cor	Variável, podendo ser incolor, branca, cinza e outros (dependendo das impurezas)
	Brilho	Vítreo, nacarado ou sedoso
	Dureza	2 Mohs
	Densidade	2,3 g/cm ³
	Hábito	Prismático
	Clivagem	Em quatro direções
	Clivagem e tamanho de cristais	Variável de acordo com as condições e ambientes de formação.
	Temperatura de desidratação	125 – 180 °C

3.1.2. Lavra de gipsito

O gipsito é obtido a partir de lavra subterrânea ou a céu aberto, utilizando métodos e equipamentos convencionais. Um detalhe importante que deve ser considerado é que o gipsito absorve parte da força do explosivo dificultando o desmonte. Devido a isso, na perfuração, os furos costumam ser programados com diâmetros entre 50 -100 mm e com pequeno espaçamento a fim de possibilitar uma distribuição mais densa dos explosivos. É comum o uso de explosivos à base de nitrato de amónio e óleo combustível na proporção de 1 kg/t de material desmontado. Na lavra do gipsito são empregados equipamentos como: rompedores hidráulicos, marteleto hidráulicos, *vagon drill*, tratores de esteira e pás mecânicas.

No caso das empresas que utilizam a lavra subterrânea, o método empregado é o de câmaras e pilares. Este método é empregado em diversos países, sendo frequente nos EUA, onde 20% das reservas de gipsito são lavradas por este método (Baltar et al. 2005).

Em Portugal, a exploração, em geral, é feita a céu aberto (figura 3.2), no entanto, em Figueiró de Vinhos, era feita por métodos subterrâneos clássicos. A coluna estratigráfica presente, representada por bancadas de gesso com 2 a 3 m de espessura, situados a cerca de 50 a 60 m de profundidade, separadas por margas e encimadas por calcários, foi a responsável pelo abandono dos trabalhos (Velho 2005).



Figura 3. 2. Frente de lavra de gesso de Soure. Fonte (Centro de Produção de Loulé 2010).

3.1.2.1. Microestrutura

O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais. As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos (Canut 2006).

Uma amostra de um material de mesma composição química pode apresentar uma resistência à compressão bem superior à outra, mesmo que ambas tenham se submetido, aparentemente, ao mesmo processamento. Este facto bastante comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação ao estudar-se a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho e a forma dos grãos e o volume de poros, características essas acessíveis às técnicas de análise bastante simples.

A microestrutura da gipsite, em seu estado natural, é constituída de cristais geminados de sistema monoclínico. A célula unitária da gipsite é cúbica de face centrada, composta por 4 moléculas de SO_4^{2-} , 4 átomos de Ca^{2+} e 2 moléculas de H_2O (Figura 3.2). Estas estão unidas entre si fortemente por iões de cálcio formando um estrato. Estes estratos, estão por sua vez, devidamente unidos por uma camada de moléculas de água, cada uma das quais une um ião de cálcio com um oxigénio do seu mesmo estrato e com um outro oxigénio do estrato vizinho (Canut 2006).

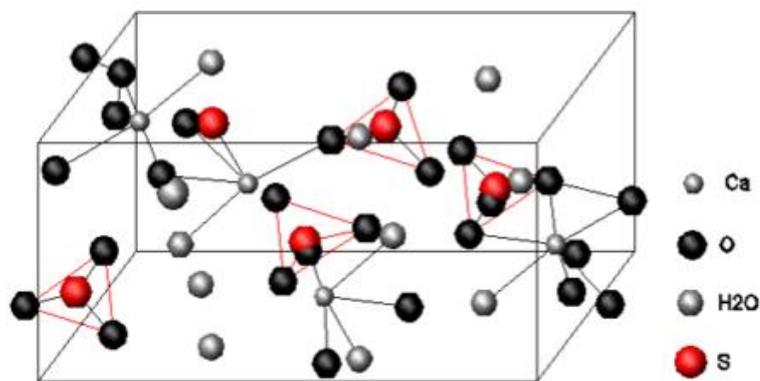


Figura 3. 3. Microestrutura ou célula cristalina de gipsite. Fonte: Canut (2006: 30)

Os cristais de gipsite podem ser definidos de diversas formas, geralmente prismáticos, grossos, tabulares ou lenticulares, com forte curvatura de faces e arestas (Canut 2006), podem ser encontrados incolor ou nas cores branca, bege ou amarelo, e são considerados minerais brandos, sendo possível riscá-los com a unha.

3.1.3. Características da rocha gipsito para produção do gesso

Os gipsitos extraídos em Portugal são geralmente classificados em duas categorias: gipsito branco e gipsito pardo. O gipsito pardo tem sido consumido principalmente na indústria de cimentos, como regulador de presa e na agricultura, como adubo e corretivo de solos. O gipsito branco que, depois de calcinado pode ter diversas aplicações (Zbyszewski e Almeida 1964).

A viabilidade de aplicação de um mineral em escala industrial, em geral, é determinada pelas propriedades físicas e químicas da rocha que o contém. Essas propriedades estão relacionadas à estrutura cristalina, à morfologia e às dimensões dos cristais, e ao teor e à natureza das impurezas presentes na rocha, e são especificadas pelas indústrias que utilizam o mineral como matéria-prima para os seus produtos. No caso da mineração em rochas gipsíferas, essas especificações são inexistentes. A mineração toma como base as especificações existentes para alguns de seus produtos comercializados. Para a produção do gesso de construção, todas as impurezas são indesejáveis, por reduzirem o teor de semi-hidratados e anidrites no material, que são responsáveis pelas características aglomerantes do gesso (Pinheiro 2011).

A presença de certas impurezas em diferentes teores, pode afetar algumas propriedades do material, como: resistência mecânica, consistência, tempo de pega e sua estabilidade (Tabela 3.2.).

Tabela 3. 2. Influência das impurezas presentes no minério de gipsito nas propriedades do gesso. Fonte: Pinheiro 2011: 20.

MINERAL	ESPÉCIES	PROPRIEDADE
Insolúveis em água	Siliciosos, calcário, dolomite, anidrite, argilo-minerais	Redução da resistência mecânica do material hidratado.
Solúveis em água	Halite (NaCl) e silvite (KCl)	Alteram a temperatura de calcinação, e a consistência e tempo de pega das pastas no estado fresco.
Hidratados	Sais de sulfatos e montmorilonite	Proporcionam instabilidade no produto final, por poderem absorver água após o endurecimento.

Angeleri, et al (1983 citado por Pinheiro 2011: 19) recomendam que “o teor de impurezas no minério de gipsito seja, no máximo, de 15%, sendo, nesta composição são aceitáveis os teores máximos de 0,03% de cloretos alcalinos, de 0,03% sulfatos hidratados de magnésio e sódio (epsomite e mirabilite) e de 2% de montmorillonite”. Assim, os teores de minerais siliciosos, calcário, dolomite, anidrite, minerais argilosos, halite, silvite e sais, sempre que possível, devem ser verificados antes que o minério seja encaminhado ao processo industrial.

3.1.4. Processo de produção industrial do gesso

Em Portugal o gipsito é consumido quer na forma crua (gipsito) ou na forma calcinada (gesso). A extração e a preparação do minério de gipsito para calcinação envolvem atividades executadas nos centros de calcinação (Figura 3.4), que têm como objetivos a redução do diâmetro do minério, a armazenagem do material, a homogeneização e a secagem do material.

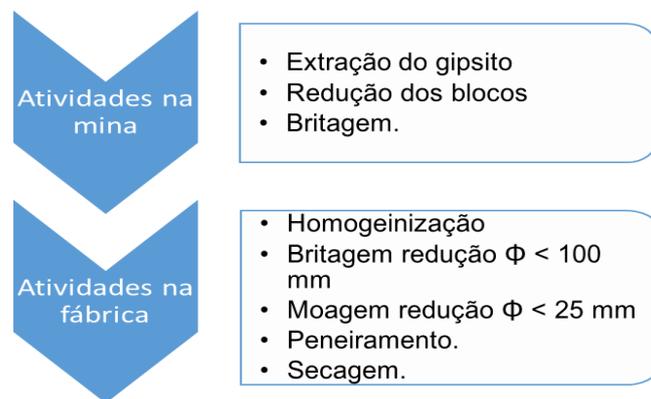


Figura 3. 4. Atividades de preparação da matéria-prima para ser submetidas ao processo de calcinação.
Adaptado de Pinheiro (2011: 21).

Após a extração, os blocos de minério de gipsito são fragmentados mecanicamente de forma a viabilizar seu transporte até o sector de britagem, em geral, localizado junto às minas, onde os blocos fragmentados são submetidos à britagem, em britadores de mandíbulas, separados em frações granulométricas por um sistema de esteiras e transportados para as fábricas. Ali, o minério é armazenado, homogeneizado e passa por uma nova britagem, de forma a ser reduzido a fragmentos com diâmetros inferiores a 100 mm, tornando possível seu transporte em esteiras, para ser submetido ao tratamento de moagem. Durante a moagem, o minério é reduzido a dimensões inferiores a 25 mm, granulometria necessária para que se processe a calcinação do material. O peneiramento é realizado para garantir a dimensão máxima dos grãos de gipsito. O minério britado, moído e peneirado pode, ainda, possuir certa humidade, em torno de 10%, que deve ser controlada por um processo de secagem (John e Cincotto 2007).

O processo de secagem pode não ser efetuada antes ou depois da segunda etapa de britagem. Assim a etapa de secagem é frequentemente incluída ao processo de tratamento, para que o material se torne mais seco nas etapas subsequentes. A secagem é fundamentalmente seguida através de secadores rotativos e este processo deve ser cuidadosamente controlado de modo que a temperatura do mineiro não exceda os 49 °C, visto que, neste ponto se começa a verificar a dissociação da água combinada (Campos 2002).

A lavagem e/ou peneiramento quando o gipsito está húmido ocorre em poucos casos, particularmente quando se verifica a necessidade de obtenção de uma cor branca. Para o fabrico de cimento, o gipsito não deve apresentar granulometria superior a 5 cm, enquanto para as aplicações nos solos agrícolas a granulometria exigida é inferior. A produção nacional destina-se, a esses dois mercados por serem menos exigentes em termo de qualidade (Campos 2002; John e Cincotto 2007).

3.1.5. Calcinação – a desidratação do gipsito

A calcinação é o termo que a indústria de gesso, refere na desidratação do gipsito, ou seja, à passagem do gipsito ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em semi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ou em anidrite (CaSO_4), os quais se distinguem pelas suas formas cristalinas e por reatividades distintas, cuja formação depende das condições sob as quais o processo de calcinação é desenvolvido (Campos 2002; Pinheiro 2011).

A curva termogravimétrica do gipsito encontra-se representada na figura 3.5. A temperatura de 100 a 200 °C, a uma taxa de aumento de temperatura de 10 °C/min., o gipsito transforma-se em semi-hidratado. No entanto, se o valor da taxa de aumento for mais baixo, é possível a transformação uma temperatura abaixo dos 100 °C (Velho 2005).

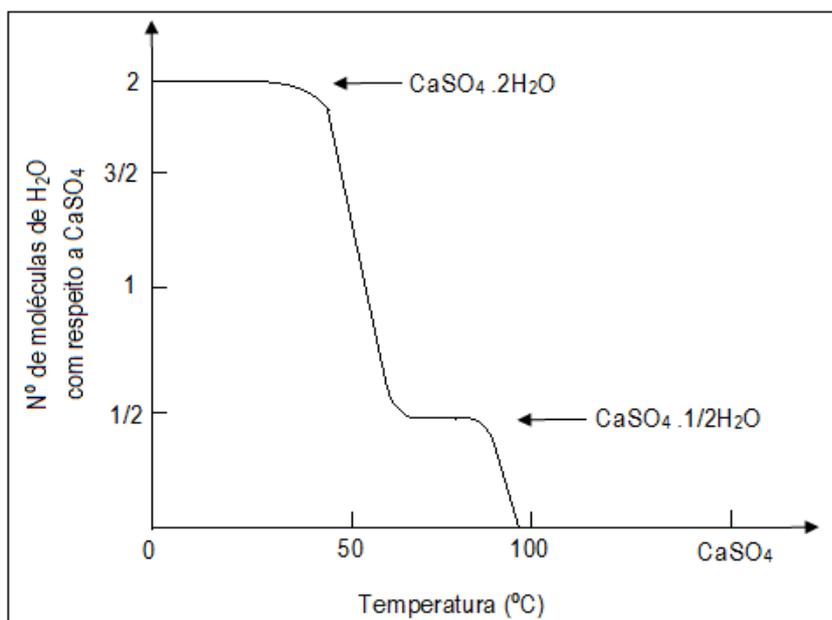


Figura 3.5. Curva termogravimétrica do gipsito. Adaptado do Velho (2005: 228).

As diferentes fases de sulfato de cálcio, obtidas em função da temperatura de calcinação são: hidratado ou gipsite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o semi-hidratado ou gesso de Paris ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a anidrite (CaSO_4). As reações possíveis de hidratação e desidratação do gesso são apresentadas na Figura 3.6.

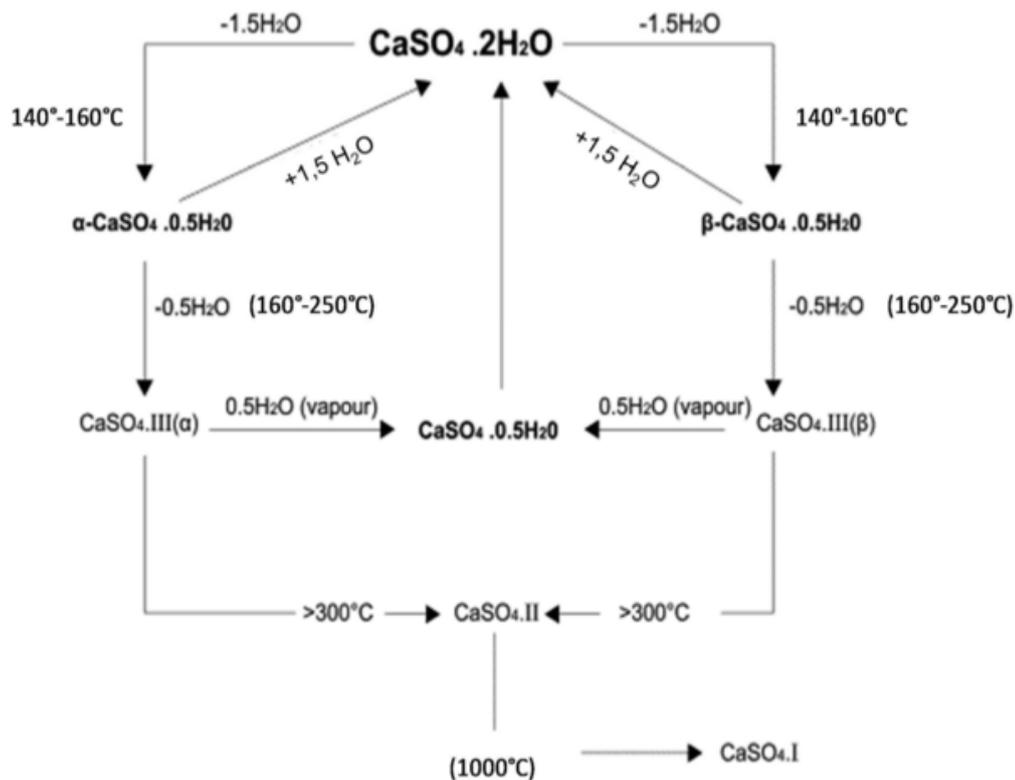


Figura 3. 6. Hidratação e desidratação no sistema CaO – SO₄ – H₂O (Fonte: Pinheiro 2011).

Os equipamentos utilizados no processo de calcinação do minério de gipsito são fornos industriais, para tratamento térmico de pós, os quais, com frequência, são aperfeiçoados pelos fabricantes de gesso, que desenvolvem seus próprios processos. Segundo (Melo 2012), o processo de calcinação do gipsito pode ser por:

- *Via húmida* – ocorre em fornos cujo ambiente se encontra sob pressão de vapor de água saturado, em autoclaves. O produto obtido é o semi-hidratado α (gesso tipo α), usado em moldes de precisão e na odontologia, e;
- *Via seca* – é realizada em fornos sob pressão atmosférica ou com uma fraca pressão de vapor de água. O produto obtido é o semi-hidratado β (gesso tipo β), usado na construção civil.

Segundo SNIP (1982 citado por Pinheiro 2011: 23), os fornos utilizados no processo de produção por via seca, podem ser:

- *Fornos com aquecimento direto* – Os gessos obtidos nesses fornos são constituídos principalmente de semi-hidratados β, quantidades variáveis de anidrites e pequenas quantidades de gipsito. As proporções de cada constituinte dependem do tempo de permanência, da temperatura e do tipo de forno. O material produzido possui grande reatividade, com início de presa precoce e grande velocidade de endurecimento, e:

- *Fornos com aquecimento indireto* – O material produzido nos fornos com aquecimento indireto é constituído, essencialmente, pelo semi-hidratado β com a presença eventual de pequenas quantidades de anidrites e gipsito. A obtenção do gesso com estas características é possível devido à não contaminação do material pelos gases de combustão e ao controle do ambiente mantido sob uma determinada pressão parcial de vapor, que controla a formação de anidrites.

Nos fornos de calcinação ocorrem as reações de transformação do minério de gipsito em gesso, as quais consistem na desidratação, com perda total ou parcial da água de cristalização, do sulfato de cálcio bihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dependendo da temperatura a que o material é submetido, pode ocorrer perda de 1,5 a 2 moléculas de água, resultando, como constituintes do gesso, espécies químicas distintas de sulfatos de cálcio (John e Cincotto 2007).

Em Portugal, os gessos calcinados produzidos destinam-se, quase exclusivamente, a dois mercados: a indústria cerâmica, onde é utilizado para o fabrico de moldes e contramoldes, e a indústria de construção civil, onde é aplicado nos acabamentos de paredes, existindo vários produtos disponíveis, mas onde se destacam as massas de projetar, as massas especiais de acabamento e o gesso de estuque (Campos 2002).

3.1.6. Depósitos de gipsito no mundo e em Portugal

A gipsite é o mineral mais comum do grupo dos sulfatos, ocorre em jazidas de origem sedimentar, associado aos calcários, xistos argilosos, margas e argilas, assim como depósitos evaporíticos, como o sal-gema. Nos depósitos evaporíticos, resulta da evaporação de águas salinas em meio continental ou marinho. Em muitas regiões, a gipsite foi dissolvida pelas águas de percolação (a solubilidade aumenta pela presença de NaCl ou CaCO_3) que, na estação seca, são arrastados para a superfície por ação capilar, onde evaporam e deixam a gipsite depositado sob forma de cristais por vezes em agregados designados “rosas do deserto”. Também encontram-se grandes depósitos de gipsito em lagos salgados e nas salinas (Campos 2002; Deer et al. 2014).

Assim sendo, os depósitos de gipsito podem ser classificados como primários e secundários. Os depósitos primários (ou sedimentares) são formados através da deposição de sais em bacias profundas, de grandes dimensões ou, em alternativas, em *sabkhas* ou bacias muito pouco profundas, junto da costa marítima, em ambiente quente e seco. Como exemplo destes depósitos citam-se os seguintes: costa do Golfo Pérsico, Canadá, Jamaica e Portugal, entre outros. Quanto aos depósitos de origem secundária, são depósitos de infiltração, de concreções superficiais, de gipsito e de areias

gipsíferas. Exemplos destes depósitos são os seguintes: Wadi Hoff e Wadi Garrawi, no Egípto; Coahilla, no México; e Kern Country, nos EUA. Ainda referir que há acumulação de gesso e anidrite nas zonas apicais dos domos salinos. Este tipo de depósito pode ser pouco espesso e irregular, como sucede na Alemanha, ou pode apresentar mais de 350 m de espessura em alguns domos salinos e nos EUA (Harben e Kuzvart 1996; Velho 2011).

As maiores jazidas de gipsito são sedimentares, estando associadas a rochas sedimentares de Pérmico e do Triássico na Alemanha, na França (bacia de Paris) e na Itália. Existem outras ocorrências sedimentares na Austrália (região de Salzburgo) e na Polónia (regiões de Wieliczka e de Bochnja) onde acompanham jazidas de sal-gema. nas jazidas de numerosos estados dos EUA (Nova Iorque, Kansas, Michigan, Novo México, Colorado, etc.) o gesso ocorre frequentemente associado a anidrite e a camadas de halite (Velho et al. 1998).

O gipsito pode ser encontrada em regiões vulcânicas, especialmente, onde o calcário sofreu ação dos vapores de enxofre. Nesse tipo de ocorrência, o gipsito aparece como mineral de ganga⁵, nos veios metálicos, podendo estar associado a diversos minerais, sendo os mais comuns a halite, a anidrite, a dolomite, a calcite, o enxofre, a pirite e o quartzo (Baltar et al. 2005).

Sendo uma mercadoria de baixo valor unitário, o seu comércio internacional é limitado e a sua importância ressalta na sua transformação a jusante. O maior produtor e consumidor mundial de gipsito são os EUA cuja produção em 2007 foi cerca de 22 milhões de toneladas, enquanto outros países grandes produtores, como o Irão e a Espanha, alcançaram a produção de 13 milhões e 13,2 milhões de toneladas, respetivamente. Os EUA, a Europa e o Japão constituem 77% deste mercado, sendo a China um mercado emergente registando uma taxa de crescimento anual superior a 15% no período 2005 – 2008. São importantes as jazidas de Marrocos e da Tunísia, bem como as do Canadá, França, Japão, Irão, EUA e Península Ibérica. No consumo setorial deste mineral, predomina o segmento de calcinação do gesso com 59%, seguindo-se a indústria cimenteira com 30%, enquanto a participação do gesso agrícola representa apenas 11% (Lopes 2012).

França é país líder na produção de gipsito (e gesso) na Europa, produzindo aproximadamente 5 milhões de toneladas anuais. As principais áreas de produção são as bacias de Paris e de *Rhône* que são responsáveis pelo fornecimento de 80% do gipsito francês. Outros produtores de referência incluem Alemanha, Reino Unido, Rússia, Itália, Grécia e Jugoslávia (Harben e Kuzvart 1996).

⁵ Mineral que não possui valor económico.

Dados do ano 2013 apresentam os maiores produtores mundiais de gipsito com as seguintes participações (Figura 3.7.):

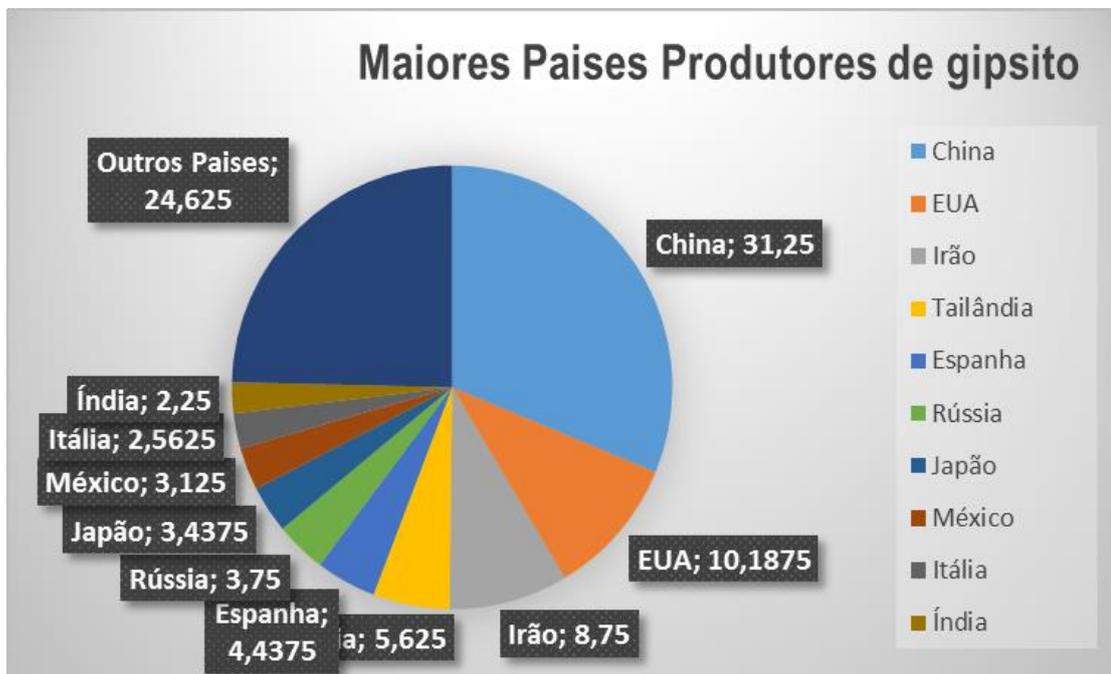


Figura 3.7. Países produtores de gipsito A produção de 2013 foi de 160 000 000 t (Fonte: DNPM/DIPLAM/AMB; USGS: Mineral Commodity Summaries – 2014, adaptado de Filho et al. 2014).

Em Portugal, conhece-se diversas ocorrências de gipsito no complexo infraliásico, trata-se sempre de depósitos de pouca monta em que veios gipsíferos e algumas massas gipsíferas, quase puras, se intercalam em margas gipsíferas. Associado ao sal-gema, no Eocénico, o gipsito de Portugal ocorre sob forma de agregado de cristais hialinos, no seio de margas e argilas cinzentas (Loulé e Soure), com os nomes comerciais de “gesso de pardo” e “gesso branco”, ou em massas brancas fibrosas de aparência sedosa, ou granulares, de aspeto sacaróide, como acontece em Sesimbra (Santana), Óbidos e Leiria (Galopim de Carvalho 2006; Velho 2011).

As reservas nacionais de gipsito são muito elevadas, apenas se encontram condicionadas por fatores estruturais e geológicos. As duas maiores explorações de gipsito em Portugal são as do anticlinal perfurante de Soure e da gesseira de Óbidos (Figura 3.8.), ambas pertencentes a CIMPOR. Trata-se de depósitos de origem lagunar em que o gipsito forma massas mais ou menos importantes, intercaladas com margas (tipo de calcário com 35 a 60% de argila) (Velho 2011).



Figura 3. 8. Localização dos principais depósitos de gipsito em Portugal (Velho 2011).

A produção nacional de gipsito ronda as 550 000 ton/ano, distribuída por quatro centros produtores: Loulé, Óbidos, Souto da Carpalhosa e Soure. O fabrico de cimento absorve a maior parte da produção nacional pois as especificações requeridas para este mercado não são muito exigentes. O centro produtor mais importante é o de Óbidos, com uma produção acima de 300 000 ton/ano enquanto os de Loulé e Leiria devem produzir, cada um, cerca de 50 000 ton/ano (Velho e Campos 2006).

Outras ocorrências gipsíferas do eocénico tem sido referenciado em: S. Pedro de Muel, nas arribas das Pedras Negras, onde foi alvo de pequena exploração, na mina de Azeche (Marinha Grande), impregnando de substancia betuminosa, em Pataias, Valadas de Frades, Famalicão (Nazaré), São Martinho do Porto, em Souto, Carpalhosa e Monte real, na região de Pombal (tabela 3.3). Num outro nível estratigráfico, destaca-se a ocorrência gipsífera do Cenomaniano medio, em Espargal, na região de Oeiras, a uma profundidade de 40 m (Galopim de Carvalho 2006).

Tabela 3. 3. Depósitos de sal gema e gesso de Portugal. Adaptado do LNEG (2016: 50).

SUBSTANCIA	ÁREA	RECURSO	DIMENSÃO	OBSERVAÇÃO
Sal gema	Várzea da Rainha	21x10 ⁶ m ³	Pequena	Dados de LNEG
Sal gema (gesso)	Ereira	-	Pequena	
Sal gema (gesso)	Ervideira	-	Pequena	
Sal gema (gesso)	Monte Real	>1000 x10 ⁶ m ³	Grande	Em exploração (Cavernas gás natural)
Sal gema (gesso)	S. Pedro de Muel	>1000 x10 ⁶ m ³	Grande	
Sal gema (gesso)	Leiria/Soure	-	Media	
Sal gema (gesso)	Caldas de Rainha	>1000 x10 ⁶ m ³	Grande	
Sal gema (gesso)	S. Mamede	>1000 x10 ⁶ m ³	Grande	
Sal gema (gesso)	Rio Maior	-	Pequena	
Sal gema (gesso)	Torres Vedras (Matacães)	-	Pequena	
Sal gema (gesso)	Pinhal Novo	-	Grande	
Sal gema	Loulé	-	Media	Em exploração
Gesso	Milhanes	-	Pequena	Em exploração

3.1.7. Características dos gipsitos em Portugal

Em Portugal conhecem-se várias jazidas de gipsito exploráveis situadas em locais onde o complexo de margas gipsíferas do Hetangiano surge (sub)afiorante na sequência dos importantes movimentos tectónicos relacionados com os fenómenos halocinéticos que afetaram as bacias mesozoicas ocidental e meridional (Campos 2002).

Segundo Zbyszewski e Almeida (1964: 2), a distribuição dessas jazidas está intimamente ligada, em Portugal continental, com a presença de Infralias (Hetangiano e Triásico superior), cujos afloramentos pertencem a dois tipos:

- Os afloramentos das bordaduras do Maciço Antigo: constituídos por complexos de margas, de argilas gipsíferas ou salíferas, de cores variadas, e de calcários margosos e dolomíticos.
- Os afloramentos das áreas anticlinais diapíricas: constituído por uma série gresosa (gresoconglomerática) ligeiramente mais antiga.

A ocorrência de gipsito em Portugal consistem em depósitos de relativamente poucas dimensões em que veios e/ou massas de gipsito quase puros se intercalam com margas gipsíferas. Tal facto,

aliado ao baixo custo unitário da substância, contribui para tornar algumas das pequenas explorações existentes pouco rentáveis, levando a encerramento de diversas mineradoras (Campos 2002).

Quando as condições eram favoráveis, com água relativamente calma e em ambiente redutor, verificou-se a sedimentação de gipsite em lâminas bem como das argilas gipsíferas, ricas em matéria orgânica. As variações climáticas desempenharam igualmente um papel importante na forma e no arranjo dos cristais de gipsite sendo esta sequência característica de condições climáticas áridas e semiáridas (Velho e Campos 2006).

Caracteristicamente, o gipsito extraído em Portugal é de cor escura (pardo) devido à elevada quantidade de impurezas associadas, sobretudo de argilas, embora existam algumas quantidades de gipsito branco, sobretudo na região de Figueiró dos Vinhos. Em Óbidos, também surge alguns gipsitos brancos no seio de massas de gipsito pardo, embora as quantidades não sejam muito significativas. Este condicionamento de cor é relevante em termos de qualidade para algumas utilidades económicas e tem impedido que a indústria extrativa se tenha desenvolvido mais. O gipsito com um grau de qualidade ligeiramente superior, de cor branca, tem vindo a ser utilizado pela indústria de calcinados nacional, na produção de massas de projetar e de gesso de estuque. No entanto, as quantidades envolvidas são relativamente escassas e a tendência dos últimos anos tem caminhando no sentido do abandono da sua utilização (Campos 2002).

A variedade de gipsito presentes evidenciam mais do que um ciclo evaporítico tendo o depósito sedimentar sido formado numa bacia semi-isolada. A série sedimentar resultante é resultado da sobreposição de bancadas de espessura variável e com características litológicas distintas devido a variação de concentração de sais dissolvidos em água bem como material residual que periodicamente aflua a bacia. Estas variações explicam a complexa distribuição litológica dos tipos de gipsito. O que representa uma estrutura em *Chevron* possui uma variação entre granular e microgranular o que revela uma variação da concentração do meio em iões sulfato e cálcio (Velho e Campos 2006).

No geral, o gipsito, em Portugal debate-se com problemas de falta de qualidade, limitando-se a sua aplicação como aditivo na indústria do cimento e como corretivo de solos, para além do de melhor qualidade ser consumido no fabrico de placas de gesso laminado, mas não tem a qualidade exigida no que diz respeito a aplicações de maior valor acrescentado, isto é, para o fabrico de estuque e para fins medicinais, assim, tem que se recorrer à importação, em especial de Espanha e de Marrocos. O gipsito nacional é caracterizado como sendo pardo, em oposição ao denominado gesso branco, que se destina às fábricas de calcinação e moagem e no fabrico de cimento branco (Velho 2011).

3.2. GESSO

Define-se gesso como sendo um ligante hidrófilo⁶ aéreo e não hidráulico⁷, de origem mineral, obtido da calcinação do gipsito em temperaturas em torno de 150°C. A designação “gesso” deriva dos termos latinos “*gypsum*” e grego “*pypsos*” que significa plaster. Trata-se de um material de grandes possibilidades económicas, sendo conhecido e utilizado desde tempos imemoriais pelo Homem. Abundante e disperso pela crosta terrestre nunca mais deixou de ser utilizado desde os tempos dos egípcios tendo o seu campo de aplicações vindo a ser aumentado de um modo progressivo. Hoje em dia o gesso é usado na medicina, na farmacêutica, em papel, na construção civil, na agricultura, entre outros (Moura et al. 2015; Velho e Campos 2006).

O seu uso mais antigo conhecido foi na Anatólia em torno de 6000 A.C. mais tarde, por volta de 3700 A.C., o gesso foi utilizado nos interiores das grandes pirâmides do Egito. Após 3.500 anos, a gipsite tornou-se um dos mais importantes minerais para a produção de materiais de construção (Olson 2002).

Os Assírios, Caldeus, Fenícios e Medos também usaram o sulfato de cálcio no estado natural (gipsito) e calcinado (gesso), do que se encontraram numerosos fragmentos de ornatos, tais como copos, estatuetas, consolos, etc., nas escavações perto do Nínive (Irake) e nas Ruínas dos Monarcas Assírios e Caldaicos.

Na Europa o uso do gesso na construção civil popularizou-se a partir do século XVIII, quando também passou a ser utilizado como corretivo de solos, pois fornece cálcio às plantas e melhora as condições químicas nas camadas sub-superficiais. A partir de 1885, o emprego do gesso na construção civil foi estimulado pela descoberta do processo para retardar o seu tempo de endurecimento (Baltar et al. 2005).

A existência de jazidas de gipsito no Chipre, Fenícia e Síria foi referida pelo filósofo Teofratos, discípulo de Platão e Aristóteles, no seu “Tratado sobre a Pedra”, escrito entre os séculos III e IV A.C. Assim, em 1768 foi publicado o primeiro estudo científico dos fenómenos relacionados com a preparação de gesso por Lavoisier, pouco depois Van t’Hoff e Le Chatelier apresentaram uma explicação científica sobre o processo de desidratação do gesso (Villanueva, *et al.*, 2006 citado, por Lopes 2012).

⁶ Ligante com afinidade com a água. Quando misturado com a água forma uma pasta que endurece.

⁷ Os ligantes aéreos ou não hidráulicos endurecem ao ar, originando argamassas não resistentes à água.

3.2.1. Propriedades químicas e físicas do Gesso

Iremos detalhar as propriedades intrínsecas do gesso que viabilizam a sua aplicação como material na construção civil e dermocosméticos tais como: a aderência, o isolamento térmico e acústico; a pega e endurecimento; a porosidade, a trabalhabilidade, a absorção de água e a resistência mecânica.

3.2.1.1. Resistência mecânica

As propriedades mecânicas são diretamente proporcionais a relação água/gesso, na medida em que aumenta a porosidade dos produtos à base de gesso. Assim sendo, a determinação dos traços adequados e misturas de gesso é de extrema importância e necessária para a obtenção de um produto final com bom desempenho mecânico. Um outro fator que pode influenciar a resistência é o uso de aditivos redutores de água, que alteram as forças de atração e repulsão das partículas.

Em termos gerais, a fraca resistência mecânica dos produtos à base de gesso, se comparado com os materiais cimentícios, e a sensibilidade à humidade fazem com que a utilização desse na construção se limite ao acabamento de paredes e tetos, bem como na fabricação de artefactos para vedação de interiores. Uma maneira de melhorar a resistência mecânica do gesso é através da adição de fibras de polímero nas pastas de gesso (Canut 2006).

A resistência mecânica do gesso é alterada pela:

- *Relação água/gesso* – a resistência mecânica decresce com o aumento da relação água/gesso.
- *Idade* – a resistência aumenta com tempo, alcançando níveis máximos entre os 14 e 28 dias de idade, dependendo das condições ambientais.
- *Condições ambientais de endurecimento* – a resistência do gesso é sensível às variações de humidade, e a presença desta pode reduzir-se em até 50% seu valor.
- *Condições de uso do material* – a resistência do gesso decresce, devido à capacidade do material de absorver humidade. Este fator deve ser considerado, dependendo da condição de uso do material.
- *Presença de minerais insolúveis* – o calcário, dolomite, anidrite, argilo-minerais desidratados e minerais siliciosos reduzem a resistência mecânica do gesso (Pinheiro 2011; Trovão 2012).

As pastas de gesso, depois de endurecidas, atingem resistência à tração entre 0,7 e 3,5 MPa e a compressão entre 5 e 15 MPa. As argamassas com proporção exageradas de areia alcançam resistência a tração e compressão muito mais reduzidas (Oliveira 2015).

3.2.1.2. Presa e endurecimento

A presa das pastas de gesso é o tempo necessário para a solidificação do material. A forma como ocorre à adesão inicial depende tanto das características de trabalhabilidade da argamassa, quanto das características de porosidade, rugosidade da base ou de tratamento prévio que aumente a superfície de contato entre os materiais (Canut 2006).

Nos trabalhos em superfícies verticais e teto, é comum a prática do uso do gesso, devido à boa ligação entre este material e os diferentes tipos de substrato, tais como tijolos, pedras naturais e ferro, exceto em superfície de madeira. No caso de sua aplicação sobre superfícies metálicas, a atenção especial deve ser dada a proteção dos metais contra a corrosão, pois o pH neutro do gesso associado a umidade local pode provocar perda de aderência. Nestas situações recomenda-se utilizar metais submetidos ao processo de proteção contra corrosão, como por exemplo a galvanização.

A pega e o endurecimento das pastas de gesso dependem de alguns fatores, como:

- *Temperatura e tempo de calcinação* – A calcinação realizada em temperaturas mais elevadas ou durante tempo mais longo conduz a produção de material de pega mais lenta, porém de maior resistência. Material supercozido, com predominância de sulfato-anidro solúvel, não dá pega, é sem valor aglutinante. O gesso de Paris, que é constituído por semi-hidratado puro, dá pega em poucos minutos; gesso obtido em segunda cozedura, constituído principalmente de sulfato-anidro solúvel, pode ter pega tal lenta quanto se desejar (Oliveira 2015).
- *Presença de impurezas* - O teor de impurezas presente no minério de gipsito, como algumas espécies químicas de sais solúveis, como a halite e silvite, pode alterar a pega do material, cujos teores devem ser controlados antes que o minério seja encaminhado para o processo de produção do gesso. Exemplo: o gesso de Paris puro, dá pega tao rapidamente (entre 2 a 5 minutos) que torna virtualmente inútil como material de construção, mas, a presença de impurezas, diminui muito a velocidade de endurecimento (Oliveira 2015; Trovão 2012).
- *Fração dos constituintes* – As diferentes frações dos constituintes do gesso alteram a pega do material, devido às diferentes velocidades de reação. Gesso de elevada finura dão pega mais rápida e atingem maiores resistências, em razão do aumento da superfície específica disponível para hidratação (Pinheiro 2011).
- *Relação água/gesso* – A relação água/gesso é a proporcionalidade da água que fornece a trabalhabilidade necessária a seu manuseio. Em geral, quanto menor a relação água/gesso, mais rápida é a pega do material. A quantidade de água, necessária para que a pasta de gesso adquira uma consistência adequada à sua utilização, depende da superfície específica,

da finura, da forma e da distribuição dos grãos de gesso. Isto é, quanto maior a superfície específica, maior a área de reação, mais rápida a dissolução e menor o período de indução do material consequentemente, mais rápido o início de pega do material. A quantidade ótima se aproxima da quantidade teórica da água necessária à hidratação, 18,6% (Oliveira 2015).

- *Temperatura da água de amassadura* – A temperatura da água de amassadura das pastas de gesso aumenta a solubilidade do semi-hidratado, modificando o tempo de pega, ou seja, com a utilização da água de amassadura com temperaturas até 45 °C os tempos de pega diminuem, voltando a aumentar para temperaturas superiores a 45 °C (Pinheiro 2011).
- *Aditivos* – Os aditivos podem ser usados nas pastas de gesso para modificar seu processo de hidratação. Em geral, os aditivos modificam as propriedades das superfícies dos cristais, alterando o processo de nucleação⁸, o crescimento de cristais e a cinética das reações de hidratação, proporcionando uma formação diferenciada no tamanho, na morfologia e no arranjo dos cristais na forma hidratada. Os aditivos aceleradores de pega atuam no mecanismo de hidratação das pastas de gesso por meio do aumento da solubilidade das fases anidras e por meio da formação de núcleos de cristalização. Os aditivos redutores de pega possuem natureza orgânica ou inorgânica (Oliveira 2015; Pinheiro 2011).

A aderência ferro-gesso, embora traduza uma compatibilidade físico-química entre os dois materiais, tem, infelizmente, o defeito de ser instável, permitindo a corrosão do metal. Não se pode fazer gesso armado como se faz cimento armado. Todavia, a estabilidade é alcançada quando se faz a armadura com ferro galvanizado.

3.2.1.3. Trabalhabilidade

A trabalhabilidade de uma pasta é definida como a maior ou menor facilidade do material de ser empregado para uma determinada finalidade, sem perda de sua homogeneidade. É medida pela consistência da pasta, ou seja, pelo grau de humidade necessário para garantir uma determinada plasticidade ao material. Essa consistência é denominada “consistência normal”. A água necessária para sua obtenção depende do tipo de material e de sua granulometria (Pinheiro 2011).

A trabalhabilidade é considerada uma propriedade empírica comumente difícil de ser expressa, definida e entendida. Essa propriedade faz do gesso um produto moldável com aplicação milenar em revestimentos de paredes e tetos, na fabricação de adereços decorativos e de adornos. A maleabilidade do gesso faz da argamassa deste ligante um bom material para a execução de

⁸ A nucleação é a etapa em que as moléculas do soluto dispersas no solvente começam a se juntar em aglomerados, em escala nanométrica.

acabamentos em paredes, tetos e também na fabricação de *Drywall*⁹; outra importante característica é a sua propriedade de aderência (Ferreira e Cruvinel 2014).

A plasticidade e a consistência são propriedades que efetivamente caracterizam a trabalhabilidade, sendo que a avaliação dessas propriedades em alguns métodos de ensaio ocorre em simultâneo. A plasticidade é influenciada pelo teor de ar, pela natureza do aglomerante e pela intensidade de mistura das argamassas. Já a consistência é a propriedade pela qual a pasta tende a resistir às deformações que lhe são impostas no estado fresco (Cincotto *et al*, 1995 citado por Canut 2006: 42).

Nas pastas de gesso, a trabalhabilidade depende de dois fatores: a consistência e os tempos de pega, que devem ser adequados à finalidade de seu uso. O tempo de pega deve garantir o manuseio do material, antes que se inicie a pega, e a consistência deve garantir a moldagem e a coesão do material. A água requerida para garantir a trabalhabilidade necessária à pasta de gesso depende da superfície específica e da distribuição do tamanho das partículas do gesso (Pinheiro 2011).

3.2.1.4. Isolamento térmico e resistência ao fogo

O isolamento térmico de um local consiste basicamente no equilíbrio da temperatura indispensável ao bem-estar do ser humano, obtido mediante a utilização de materiais classificados como de baixa condutividade térmica¹⁰, os materiais de construção devem ser criteriosamente selecionados com intuito de proporcionar conforto térmico ao ambiente construído. A condutividade térmica do gesso pode variar com a sua densidade, e é aproximadamente igual a $0,46 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$ e se comparado a outros materiais de construção, pode ser considerado um ótimo isolante térmico. O gesso é o material que confere aos revestimentos com ele realizado, considerável resistência ao fogo. A água de cristalização é eliminada pelo calor, reduzindo o material superficial a condição de pó, que não sendo removido, atua como um isolador que protege a camada interior do gesso (Oliveira 2015; Canut 2006).

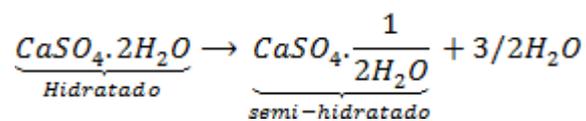
A propriedade de bom isolante térmico é evidenciada quando o gesso é utilizado no interior das habitações, impedindo a formação dos indesejáveis vapores de água que surgem sobre a superfície das alvenarias, ocasionando a existência de uma “parede fria”. Por outro lado, pode-se dizer que o gesso é um dos materiais de construção com melhor resistência a deterioração pela ação do fogo. A

⁹ Drywall (parede seca) é um sistema para forro ou parede constituído por placas de gesso pré-fabricadas, parafusadas em uma estrutura metálica leve de aço galvanizado, sobre as quais são fixadas as placas de gesso, em uma ou mais camadas, gerando uma superfície apta a receber o acabamento final.

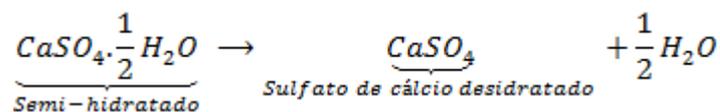
¹⁰ Velocidade com que o calor é conduzido através de uma unidade volumétrica submetida a uma diferença unitária entre as duas faces, ou seja, a relação entre o fluxo do calor e o gradiente de temperatura

resistência ao fogo na edificação é relacionada à estabilidade e integridade dos elementos que a constituem quando sujeitas à elevação de temperatura decorrente de sua ação. O bom desempenho do gesso contra a ação do fogo deve-se, ao fato de tratar-se de um material incombustível, e que, dispensa as demais verificações de reação ao fogo, sem contar com o fato de apresentar duas reações endotérmicas de desidratação durante seu processo de queima (Canut 2006).

A reação de desidratação (equação 3.2) ocorre aproximadamente entre 100°C e 120°C, quando o sulfato de cálcio hidratado é convertido em semi-hidratado de sulfato de cálcio. Já a reação de desidratação (equação 3.3) ocorre quando o semi-hidratado de sulfato de cálcio é convertido para sulfato de cálcio desidratado.



Equação 3. 2. Conversão de sulfato de cálcio hidratado em semi-hidratado.



Equação 3. 3. Conversão de sulfato de cálcio semi-hidratado em sulfato de cálcio desidratado.

Assim, o calor gerado pela elevação da temperatura durante um incêndio é inicialmente consumido pela evaporação das moléculas de água, o que retarda o aquecimento e, conseqüentemente, os danos à vedação. As particularidades de materiais produzidos na base do gesso se devem ao fato de que este contém 21% de água de cristalização em seu peso (Belmiloudi e Meur, 2005 citado por Canut 2006: 41). Verifica-se que produtos a base de gesso apresentam excelente resistência ao fogo e pode-se utilizar na construção civil por proporcionar o equilíbrio da temperatura (isolamento térmico), trazendo conforto térmico aos ambientes construídos, sem implicar gastos exagerados de energia.

3.2.1.5. Porosidade

A porosidade corresponde aos espaços, geralmente preenchidos por fluidos, entre os grãos e cristais que constituem as rochas. A água utilizada a mais, para além da necessária para que se dê a reação de hidratação, fica nos espaços entre os cristais e sai por evaporação durante a secagem dos moldes. Esta porosidade na forma de poros alongados e interligados pode ser considerada como um conjunto de tubos capilares muito finos que, por sucção absorvem a água que um molde pode absorver é função da sua porosidade e esta depende essencialmente da relação água: gesso aumentando pois com o aumento desta (Figueiredo 1999).

Os moldes de gesso possuidores de uma grande porosidade não têm um poder de absorção tão rápido como os possuidores de menor porosidade, ou seja, com poros mais finos, pois estes a sucção pelo efeito de capilaridade é mais intensa.

3.2.1.6. Isolamento acústico

O gesso possui a propriedade de absorção de energia acústica, contribuindo, assim, de diversas maneiras para isolamento acústico dos locais. O desempenho acústico proveniente de elementos constituídos de gesso depende basicamente de sua capacidade de isolar, absorver ou descontinuar caminhos para a transmissão do som (pontes acústicas). A dissipação de energia sonora processa-se, principalmente, pelo atrito gerado pela passagem do ar através dos poros do material absorvente, o qual deve ser leve, poroso e de baixa densidade (Silva e Silva 2004).

O isolamento relaciona-se também em grande medida com a massa do material. Portanto os materiais mais indicados para esta finalidade devem ser densos, para resistir à vibração resultante da incidência das ondas sonoras (Canut 2006).

3.2.1.7. Absorção de água

É fundamental saber qual o volume, Q , de água que um molde é capaz de absorver por unidade de área da sua superfície, durante um intervalo de tempo, t . Prova-se que:

$$Q = k\sqrt{t}$$

Equação 3. 4. Volume de absorção de água. Onde k é o coeficiente de absorção do molde.

Esta relação mantém-se no caso de a água ser absorvida a partir de uma babotina, sendo, nesse caso, menor o coeficiente de absorção, o que sugere que a parede formada junto ao molde atua como uma resistência à passagem da água.

A velocidade de absorção de água pelos moldes aumenta com a porosidade, o que pode ser explicado considerando que, embora os poros mais largos tenham um menor efeito capilar, eles oferecem uma menor resistência ao fluxo de água que os poros mais finos. A velocidade de formação de parede depende de uma complexa interação entre o molde, a borbotina e a parede entretanto formada, sendo fundamental o poder de sucção dos moldes, o qual aumenta com a diminuição da porosidade dos mesmos (Figueiredo 1999).

3.3. USO E APLICAÇÃO DO GESSO

O gesso é um material bastante consumido e aplicado na indústria da construção civil, na agricultura, na odontologia e sobretudo na medicina. O uso e aplicação requer condições específicas com relação ao tipo de gipsito, tipo de forno, condições de calcinação e tratamento posterior. A seguir serão detalhados os principais seguimentos consumidores do gesso:

3.3.1. Na construção civil

O gesso de construção civil é produzido por calcinação do gipsito e muito utilizado devido às suas propriedades de aderência e maleabilidade que fazem da argamassa deste ligante, um bom material para a execução de pormenores decorativos em paredes e tetos, assim como fazer o estuque que reveste as paredes. Contudo, a sua baixa resistência e alta solubilidade (aproximadamente 2,5 g/l) na presença da água, faz do gesso um mau material para ser utilizado em exteriores que, atualmente, este aspeto seja melhorado mediante a incorporação de aditivos à base de silicones ou polímeros, e com a incorporação de fibra de vidro. Para além do baixo coeficiente de condutibilidade térmica possui ainda a característica de libertar água quando calcinado a quente (Silva e Costa 2013).

O uso do gesso como material de construção vem sendo intensificado, devido principalmente ao fator socioeconómico, na medida em que é um produto que tem atendido às expectativas dos usuários e construtores, pois proporciona uma maior velocidade de aplicação e, por consequência, ajusta-se melhor aos apertados cronogramas de execução das obras, a um preço competitivo.

3.3.1.1. Cimento

A indústria cimenteira é um dos maiores consumidores do gipsito, ela é adicionada ao cimento Portland na etapa da moagem do clínquer com a função de retardar o tempo de pega instantânea de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato tricálcico) durante a hidratação do cimento. A quantidade de gipsito adicionada é função do teor de enxofre existente no calcário e no combustível utilizado na calcinação do clínquer. O gipsito é usado na forma natural, com uma taxa de incorporação da ordem de 3 a 5 % de gipsito ou de mistura de gipsito e de anidrite, no clínquer durante a moagem do cimento, de modo a regular ou retardar a velocidade de presa de cimento *Portland* e também para atuar como auxiliar de moagem do clínquer (Harben 2002; Velho 2005).

Sem a adição do gipsito, o tempo de pega do cimento seria de poucos minutos, inviabilizando o uso. Devido a isto, o gipsito é uma adição obrigatória, presente desde os primeiros tipos de cimento Portland (Ferreira e Cruvinel 2014).

3.3.1.2. Argamassa

O gesso apresenta propriedades atraentes para o uso como revestimento, entre elas, a aderência em vários tipos de superfícies, o endurecimento rápido que proporciona rapidez na execução dos serviços, proporcionar um excelente acabamento final nas paredes e tetos de construções, dispensando o uso de outro material de acabamento e pode se expandir ligeiramente durante a presa, o que evita problemas relacionados com a contração (Canut 2006).

Ramos (2011: 20) detalha a aplicação do gesso na construção como:

- Para juntar peças de cerâmica nas lareiras devido à sua grande tolerância a altas temperaturas.
- No fabrico de placas de gesso (pladur e estafe), que serve para cobrir paredes ou tetos.
- Como ganha presa rapidamente, é usado muitas vezes para segurar temporariamente componentes de construção.
- Funciona na proteção contra o fogo em estruturas metálicas ou de madeira.

Como solução técnica, atualmente usam-se muito misturas de gesso e cal. O aparecimento de outros tipos de ligantes, mais resistentes e de maior durabilidade, contribuiu para diminuir o uso de gesso e hoje, é raro encontrá-lo como componente único num ligante de argamassa (Marques 2005).

3.3.1.3. Pré-moldados

A indústria da construção civil, em todo o mundo, encontra-se dedicado à busca e implementação de estratégias de modernização do setor, em que a racionalização construtiva tem um papel fundamental. Nesse sentido, as tendências mais notáveis relacionam-se ao emprego de sistemas total ou parcialmente pré-fabricados, capazes de maximizar o potencial de racionalização embutido nos processos construtivos. O gesso é usado na produção de artefactos de placas para forro e chapas acartonadas, as quais têm vastas aplicações na indústria da construção (Canut 2006).

As placas pré-fabricadas também podem agregar características diferenciadas como hidrofugadas¹¹, reforçadas com fibras de vidro, texturizadas e acústicas. As chapas ou painéis acartonados são sistemas de vedações compostos por chapas leves em gesso montado sobre cartão (acartonado), estruturadas por perfis metálicos ou de madeira, fixas ou desmontáveis e geralmente monolíticas. O papel cartão confere resistência à flexão aos painéis de gesso (Silva e Silva 2004).

¹¹ Resistentes à ação da água.

3.3.1.4. Indústria cerâmica e vidro

No setor cerâmico o gesso é utilizado para três finalidades, relacionadas entre si: na construção de madres, no fabrico de moldes para a prensagem e contramoldes de pasta e no fabrico de moldes para o preenchimento com barbotina. Na preparação dos moldes, utiliza-se a mistura ou caldas onde entram 78 a 90 partes de água e 100 partes de *plaster*. A relação *plaster*/água controla a porosidade do estuque, quanto maior for a relação, mais poroso será o estuque e menor será a sua resistência mecânica. Na indústria do vidro, a função do gesso é como fonte de cálcio e de enxofre, substituindo o sulfato de sódio.

O gesso para a cerâmica não deve possuir mais de 15% de impurezas, as quais são, em geral, carbonatos (calcite e dolomite), argilas (ilite e montmorilonite), cloretos (halite e silvite) e outros sulfatos de cálcio (anidrite), de sódio e de magnésio. Para além disso, o gesso não deve possuir mais de 2% de minerais argilosos do grupo de montmorilonite e os teores em sais alcalinos solúveis em água devem ser muitíssimos baixos assim como o teor de anidrite (tabela 3.4) (Campos 2002; Velho 2011).

Tabela 3. 4. Especificações típicas de grau de qualidade de gesso pela British Gypsum Lda (Velho 2005: 232).

Propriedades		Gesso Superfino	Gesso Moído	Gesso Moído Branco
Pureza de sulfato de cálcio (%)		99,0	99,0	95,0
Cor (X refletância 0/45)		89,0	89,0	72,0
Análise granulométrica	> 150 µm	2,5 (máx.)	0,2 (máx.)	4,0 (máx.)
	150 a 75 µm	15 – 30	2,0 (máx.)	30 – 40
	< 75 µm	70 – 85	98	60 – 70
Absorção de óleo (ml/100 g)		33,0	33,0	33,0
pH		6,8 – 7,5	6,8 – 7,5	6,5 – 8,0
Solubilidade em água (20 °C g/l)		2,1	2,1	2,1
Dureza (Mohs)		2	2	2
Massa volúmica (kg/m ³)		750 – 900	700 – 800	800 – 950

3.3.1.5. Desvantagens do gesso na construção civil

Segundo Trovão (2012: 39), os revestimentos de gesso apresentam pontos negativos que requerem cuidados como:

- A deterioração de produtos de cimento Portland pela ação de sulfatos ocorre por processos destrutivos a partir da formação de etringita tardia dentro dos poros de concretos, argamassas ou pastas, que ocasionam aumento de volume e tensões, fissurando-os.

- São bastante suscetíveis ao desenvolvimento de bolor, principalmente em ambientes pouco ventilados e húmidos, os quais causam deterioração progressiva ao revestimento, podendo ocasionar seu descolamento;
- O gesso propicia a corrosão de componentes de aço-carbono comum, sendo necessária a proteção com pinturas anticorrosivas;
- Não suporta deformação, acarretando em desprendimento de fragmentos e fissuração do revestimento;
- São difíceis de conservar e apresentam numa certa fragilidade, motivada por diversas causas, especialmente pela exposição à ação dos agentes atmosféricos.
- O volume de resíduo gerado na etapa de aplicação é em média 45%.

3.3.2. Na Medicina

Utiliza-se o gesso na cirurgia, traumatologia, odontologia, como desinfetante e é também matéria-prima de muitos medicamentos. Neste sector definem-se dois graus de qualidade do gesso, um de melhor qualidade (> 99% CaSO₄), usado como diluente em pastilhas prensadas e capsulas, e outro de qualidade inferior (> 94% CaSO₄), usado no fabrico de moldes (Canut 2006; Velho 2011).

Ligaduras “embebidas” em gesso, são utilizadas para proteger os membros com ossos partidos. Também é utilizado na medicina dentária, na execução de moldes das dentaduras dos pacientes para um melhor conhecimento dos seus dentes e para a execução de aparelhos dentários para a retificação da dentadura. Nesse caso, o dente utilizado é o alginato, em que o aditivo proporciona uma maior maleabilidade do molde. Este gesso pode ser usado para tirar o molde a zona do corpo humano mais complexa e/ou sensível, tendo também a vantagem de ter uma grande definição, nos mais pequenos detalhes. Alguns críticos opõem-se a esta prática defendendo que o gesso pode constituir um potencial perigo para a saúde, por potencializar o desenvolvimento de microrganismos (Ramos 2011).

O gesso tem sido usado em odontologia desde 1759 como materiais para construir modelos diversos como de estudo, antagonista, montagem em articulador, modelos de trabalho inclusão de próteses totais e parciais, além de troquéis específicos para a construção dos padrões de cera nos processos de fundição e, ainda usado como um dos constituintes dos revestimentos.

3.3.2.1. Dermocosméticos

A pele é o maior órgão do corpo humano que serve como uma barreira ao ambiente externo. Assim sendo, fica exposto a diversos fatores que podem ser nocivos a nossa saúde, pelo que requer alguns cuidados que vão desde a hidratação a cosmética decorativa, passando pela proteção solar. No

entanto, estes cuidados não são uma prática recente, uma vez que desde a antiguidade que os recursos geológicos vêm sendo usados pelo Homem para fins terapêuticos e cosméticos (Lopes 2011).

Um cosmético é qualquer substância ou preparado destinado a ser usado nas distintas partes externas do corpo humano (epiderme, cabelo, lábios, dentes, etc.) com os seguintes atributos: limpeza, ação esfoliante, ação tonificante, desengordurante, adstringente, hidratante, tensora, branqueadora e sensação de bem-estar. Assim um dermocosmético ou cosmecêutico é uma categoria de produtos cosméticos, que para além de promover todas as condições supracitadas, também podem ser usados para tratar ou disfarçar doenças da pele, tais como, a acne¹², ictiose, dermatite atópica e rosácea. A cosmética dermatológica também inclui preparados para proteção dos raios ultravioletas e afeções cutâneas como o melasma e o fotoenvelhecimento (Silva 2011).

O gesso possui características favoráveis ao uso farmacêutico, como facilidade de compressão e desagregação. Por isso, é utilizado como diluente em pastilhas prensadas e cápsulas ou na preparação de moldes. O gesso para uso farmacêutico tem elevado valor comercial, devendo atender às normas e especificações exigidas para produtos de alimentação e remédios (Baltar et al. 2005).

Quando a água é adicionada ao gesso ele endurece, liberando calor. A aplicação é feita sobre a pele previamente coberta por creme contendo princípios ativos específicos para a necessidade de cada cliente. O calor provoca vasodilatação, o que facilita a penetração dos princípios ativos, essa ação é denominada oclusão. O aquecimento que surge na primeira etapa é seguido de resfriamento local, promovendo uma ação de sustentação com modelagem. O gesso auxilia na drenagem pelo efeito de contenção do tecido, após a secagem do gesso sobre a pele.

A Gessoterapia¹³ é um tratamento de beleza que permite um resultado rápido na eliminação de celulite, flacidez e gordura localizada. Pelos seus componentes, o gesso auxilia na drenagem de líquido do corpo, melhorando não só a parte estética como a saúde. Já é uma prática antiga, a novidade está no gesso com princípios ativos. Funciona da mesma forma que o ortopédico, mas a grande diferença é que ele contém combinações de substâncias, como centella asiática, lama negra, elastina, argila verde, cafeína, ginkgo biloba, castanha da índia, cânfora, sementes de uva, entre outros, que em contato direto com a pele garantem a redução da celulite, flacidez e perda de medidas.

¹² Acne é uma doença cutânea mais frequente na adolescência e nos rapazes que corresponde à inflamação da pele (glândulas sebáceas) causada pela obstrução de poros por gordura

¹³ <http://www.sogab.com.br/bandagensestetica.pdf> 17/11/2015

3.3.3. Outras Aplicações do Gesso

Alem das aplicações direcionadas desse trabalho, também podemos destacar as seguintes:

Agricultura

Segundo Raji (2008: 26) “os solos ácidos podem apresentar uma barreira química no subsolo, ocasionada pela acidez, que impede ou dificulta a ação das raízes”. Há vários anos o gesso tem sido utilizado como condicionador e melhorador de solos agrícolas, como fonte de cálcio (Ca) e enxofre (S). O gesso pode ser aplicado em solos ácidos inférteis, solos sódicos e solos argilosos.

Alem de resolver o problema da deficiência do cálcio, o gesso reduz a saturação por alumínio e fornece enxofre ao solo, permitindo ganhos significativos na produtividade. O aprofundamento radicular promovido pelo gesso favorece a absorção de água de camadas mais profundas do solo, conferindo às culturas maior resistência à seca em veranicos¹⁴ e safrinhas¹⁵. Por outro lado, é utilizado como fertilizante e como condicionador de solo, melhorando a estrutura do solo e aumentando a permeabilidade, a aeração, a drenagem, a penetração e a retenção da água no solo. Designado por *landplaster*, o gesso é utilizado como fertilizante em culturas específicas, tais como: o amendoim, legumes, batata e algodão (Velho 2005).

O gesso interage com o solo, dependendo do teor de matéria orgânica e da natureza mineralógica da fração argilosa. Por ser um sal solúvel, penetra no solo e, em geral, é rapidamente removido da camada superficial por lixiviação. Em alguns solos, a adsorção de sulfato no subsolo, ao reduzir a lixiviação do sal, promove aumento da concentração de sulfato e de cálcio em formas trocáveis também na solução do solo, o que reduz a toxicidade de alumínio para as raízes das plantas. Em alguns casos ocorre a efetiva redução do alumínio no solo. Por outro lado, em solos que retém pouco sulfato, os sais decorrentes da aplicação do gesso serão rapidamente removidos do solo pelas águas de percolação. O gesso tem efeito floculante no solo, reduzindo a dispersão da argila. Este efeito já é bem conhecido em solos sódicos, mas também se revela em solos ácidos. O gesso pode, também, influir de forma favorável na condutividade hidráulica de solos (Harben e Kuzvart 1996; Raji 2008).

¹⁴ Seca que ocorre em áreas meridionais, com tempo mínimo de 4 dias caracterizada por uma estiagem, acompanhada por calor intenso, forte insolação e baixa humidade relativa do ar em plena estação fria.

¹⁵ É o período compreendido entre o preparo do solo para o plantio até a colheita de determinada cultura.

Carga mineral

O gesso pode ser aplicado como carga em inúmeros materiais, devido a sua inércia química e baixa abrasividade, baixo peso específico, baixa demanda de ligantes e compatibilidade com pigmentos e outras cargas minerais, alguns graus de qualidade de gesso, com dimensão média das partículas entre 1,4 e 12 μm , são suficientemente puros para apresentarem um grau de brancura de 97%, índice de refração variando entre 1,52 e 1,58 e um valor de absorção de óleo entre 25 e 26 $\text{cm}^3/100\text{g}$, o que permite a sua aplicação como carga ou diluente em plástico, tintas, madeiras, têxteis e alimentos, entre outras (Campos 2002; Velho 2005).

Indústria de papel

O gesso é uma matéria prima de elevado grau de brancura e a sua retenção sobre a fibra influenciada pelas formas das partículas que tem a versatilidade que apresenta morfologia cubica, esférica ou acicular, resultado das condições de produção. A principal desvantagem do gesso é a elevada solubilidade (2 g/l), para além de ocorrência de elevado número de iões de cálcio poder dar origem a floculação dos agentes de retenção. O gesso dá origem a uma estrutura aberta e porosa do papel, o que significa uma elevada absorção de tinta e rápida secagem. O papel com gesso responde bem a calandragem, permitindo a obtenção de elevado lustro (Campos 2002; Velho 2011).

Na enologia¹⁶

O gesso é utilizado na produção de vinho com o efeito de fazer precipitar materiais em suspensão na mistura. Há evidências do surgimento de sua utilização em vinícolas na Europa, com maior incidência em sítios arqueológicos datados de aproximadamente 6.500 A.C. Alguns escritos gregos do filósofo Plínio, descrevem como a população da época utilizava o gesso parcialmente desidratado e um tipo de cal com o propósito de diminuir a acidez da bebida. O escritor grego Teofrasto é a mais antiga fonte conhecida a descrever esta prática de vinificação entre os gregos antigos.

¹⁶ Extraída no dia 09/12/2015, no sítio: https://www.geocaching.com/seek/cache_details.aspx?wp=GC4825Q&title=gesso-gipsita-obidoseguid=c2fd0ffd-057c-43af-b547-8f6adba1b992

Escultura

O ideal para a moldagem de esculturas é o gesso proveniente de selenites, que é um produto fino e de grande qualidade aglutinante. Na arquitetura e decoração, o gesso pode ser aplicado como sanca, moldura borrado, rodapé, rebaixamento de teto e como contorno em volta de batentes de portas e janelas (Ferreira e Cruvinel 2014).

Ramos (2011: 21) cita dois tipos de gesso recomendados para trabalhos artísticos (moldagem e modelação) que são os alfa e beta, sendo que:

- Alfa – misturam-se com pouca água na proporção de 280 cm³ por quilo de gesso (1/4 litro de água por quilograma de gesso). São muito finos e brancos, extremamente densos e muito pouco absorventes. Permitem acabamentos de grande qualidade, utilizando-se para madres modelos e moldes para prensagem cerâmica.
- Beta – misturam-se com muita água, na proporção aproximada de 500 cm³ de água por quilo de gesso. São porosos e friáveis. Usam-se para construir moldes, especialmente para cerâmica devido a sua capacidade de absorção quando se utilizam borbotinas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo preliminar do gesso, fez-se a revisão bibliográfica, a qual foi baseada em leitura de manuais, pesquisa eletrónica via internet, em *sites* específicos (como a rcaap.pt, ria.ua.pt e OpenAire) e estudos que utilizam o gesso como elemento constituinte do cimento, na argamassa e dermocosméticos. Por outro lado, fez-se um levantamento da geologia de Portugal com vista a obter informações sobre zonas onde ocorrem a rocha sedimentar gipsito e definiu-se os locais de coleta das amostras, isto é, Loulé (Algarve), Óbidos (Leiria) e Soure (Coimbra), nas regiões sul e centro de Portugal.

Em seguida fez-se a coleta das amostras nas pedreiras acima referenciadas com vista a realização de análises e ensaios nos Laboratórios de Materiais e de Raios-X (do Departamento de Geociências), no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e no laboratório da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. O trabalho laboratorial consistiu na caracterização físico, químico, mineralógico e tecnológico das três (3) amostras de gesso. Os procedimentos metodológicos utilizados estão de acordo com os protocolos adotados pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Para melhor compreensão das amostras, foram nomeadas em função ao local de colheita, de acordo com a tabela 4.1 (a seguir).

Tabela 4. 1. Designação das amostras.

LOCAL DE COLHEITA	NOME	OBSERVAÇÃO
Loulé	G. L.	Total e < 6 3µm
Óbidos	G. O.	Total e < 6 3µm
Soure	G. S.	Total e < 6 3µm

4.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A preparação das amostras envolve técnicas que visam adequá-las aos ensaios e os objetivos preconizados para os mesmos, de modo a assegurar que elas não sofram alterações entre o processo de coleta e análise. Assim sendo, a conservação, preparação física e química são fatores muito importante na análise química, porque podem limitar drasticamente na qualidade analítica dos resultados.

As amostras estudadas apresentavam as características que podemos observar na figura a seguir (figura 4.1).

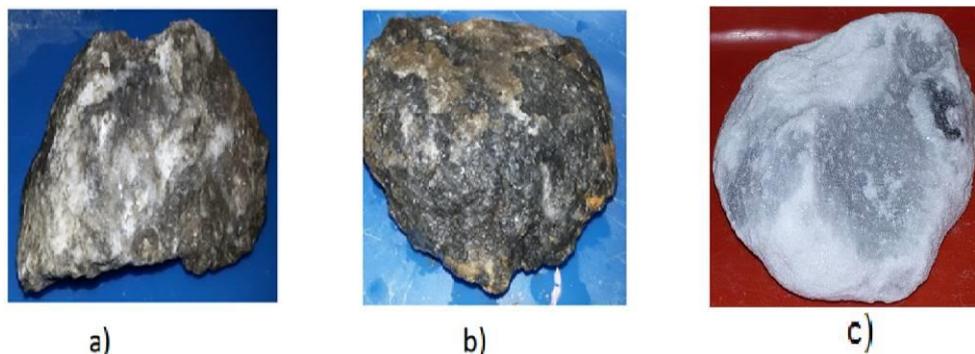


Figura 4. 1. Aspeto físico das amostras de gesso estudadas, sendo a) Gipsito de Soure, b) Gesso de Loulé e c) Gesso de Óbidos.

Depois de efetuada a coleta das amostras nos locais indicados anteriormente, procedeu-se a selagem e etiquetagem dos sacos de plástico para posterior envio para o laboratório. Já no laboratório de Materiais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, retirou-se parte da amostra (± 2.5 kg) e a outra guardada em arquivo. A parte retirada foi lavada usando água corrente (da torneira) com ajuda de uma escova, para retirar a matéria orgânica, poeira e sujidade contidas no exterior das amostras, posteriormente foram secas à temperatura ambiente sendo depois desagregada por meio de uma marreta e finalmente moída durante 4 minutos, num moinho de disco vibratório RS 1 (com capacidade de entrada de granulometria <15 mm e finura final de $< 20 \mu\text{m}$) com vista a reduzir até obter a finura de análise, segundo o fluxograma abaixo (figura 4.2).

Em seguida, retirou-se parte da amostra moída (amostra total) para os testes de DRX (2 g), FRX (10 g) e abrasividade (50 g). Outra parte, entre 500 a 1000 g, foi sujeita a peneiramento por via húmida ou crivagem, com um peneiro de $63 \mu\text{m}$ (micra), usando exclusivamente água destilada, e as amostras foram dispersas mecanicamente e por ultrassons. A secagem processou-se em estufa a temperatura de ± 60 °C.

Com a fração $< 63 \mu\text{m}$ realizou-se os testes de DRX (2 g), FRX (10 g), abrasividade (50 g), índice de consistência ou *fall cone test* (150 g), análise por texturómetro (50 g) absorção de óleo de linhaça (10 g), tempo de arrefecimento (20 g) e superfície específica pelo método BET (3 g).

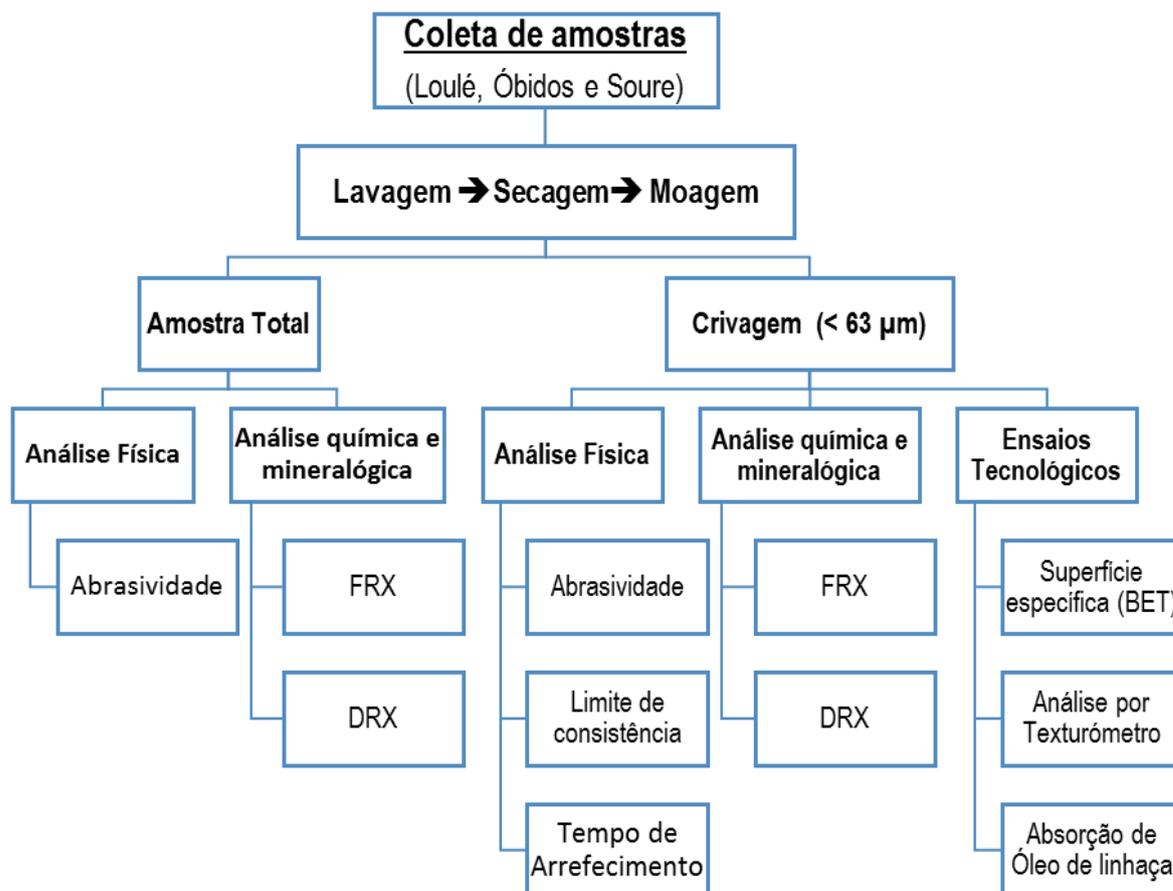


Figura 4. 2. Fluxograma dos ensaios realizados.

4.1.1. Separação granulométrica por peneiro via húmida

Segundo (Lopes 2012) “A análise granulométrica é de importância primordial para uma completa e precisa caracterização das matérias-primas uma vez que influencia o processo e as propriedades finais do produto”.

A separação a húmido é aplicada, habitualmente, para amostras de partículas com granulometria muito fina, onde o peneiramento a seco não funciona de forma eficiente (Carrisso e Coreia, 2014).

Com objetivo de separar na fração granulométrica inferior a 63 μm , recorreu-se ao método de peneiramento por via húmida (crivagem) que consistiu basicamente em lavar a amostra retirada do desagregador mecânico e ultrassons, num peneiro ASTM (*American Standards for Testing Materials*) de malha de 63 μm , por via húmida (figura 4.3). A fração > 63 μm foi guardada.

O ensaio seguiu o seguinte procedimento experimental:

- Colocou-se 500 g a 1000 g de amostras depois de secas em estufa à temperatura de ± 60 °C, em copos polietileno previamente etiquetados;

- Introduziu-se água destilada e procedeu-se a dispersão no agitador mecânico e ultrassons durante 5 e 3 minutos, respetivamente;
- Crivaram-se as amostras com ajuda de um funil e do peneiro de malha 63 μm (figura 4.3) de forma a separar as frações finas ($< 63 \mu\text{m}$) das frações grossas ($> 63 \mu\text{m}$), adicionando água até retirar a maior quantidade possível da fração fina (amostra limpa);
- Repetiu-se os dois últimos passos até obter na fração retida pelo peneiro o máximo da fração grossa ($> 63 \mu\text{m}$);
- Colocou-se em copos contendo as respetivas amostras húmidas e devidamente referenciados em estufa a $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Deixaram-se secar na estufa a $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$ por várias horas, decantando-se a água e depois pesaram-se as duas frações obtidas com vista a obter o rendimento granulométrico.



Figura 4. 3. Distribuição dos materiais usados na separação granulométrica por via húmida. Parte da amostra no agitador mecânico e outra parte num recipiente com um funil e peneiros de malha 63 μm .

O rendimento granulométrico (em percentagem) foi obtido pela razão entre peso da fração final (p_f) e a fração inicial (p_i) da amostra total usada na separação granulométrica, pode ser determinado a partir da relação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{p_f}{p_i} \times 100$$

Equação 4. 1. Rendimento granulométrico das amostras em percentagem. Onde: p_f e p_i são os pesos da fração granulométrica e amostra inicial, respetivamente, seca em gramas (g).

4.2. ANÁLISES FÍSICAS

4.2.1. Determinação da abrasividade de Einlehner e índice de abrasão

A abrasividade corresponde à capacidade que um material possui de arranhar ou desgastar, por fricção, outro material. Normalmente pode ser descrita através de conteúdos de sílica e quartzo livre, relacionado com o índice de abrasão (IA). A abrasividade deve ser analisada com a finalidade de se evitar altos custos de manutenção. A seguir são explicados os limites de abrasividade (Metso Minerals 2005):

- Abrasividade alta: índice de abrasão acima de 0,5;
- Abrasividade média: índice de abrasão de 0,2 a 0,4;
- Abrasividade baixa: índice de abrasão menores que 0,1.

Para realização do teste, usou-se os seguintes passos:

- Pesou-se 50 g de amostra para 400 ml de água destilada;
- Estabilizou-se a solução com desfloculante (hexametáfosfato de sódio a 1%);
- Pesou-se a malha seca;
- Agitou-se a solução durante 5 minutos com agitador mecânico e 3 minutos no ultrassom;
- Programou-se o aparelho para 174000 revoluções e montar conforme a figura 4.4. (à esquerda);
- Retirou-se a malha do aparelho, lavou-se a malha com água destilada, secou-se com ar comprimido (verificar se está completamente limpa) e colocou-se na estufa a 60 °C;
- Retirou-se a malha da estufa (figura 4.2. a direita) e voltou-se a pesar a rede seca.

O teste de abrasividade foi realizado em todas amostras (total e fração < 63 μm) recorrendo a um abrasímetro Einheler AT – 1000 (figura 4.4. à esquerda) a 1800 rpm, selecionando 174000 revoluções que correspondem a cerca de 96 min de duração de ensaio.

A abrasividade (A) pode ser determinado a partir da perda do peso da rede (figura 4.3. a direita), dada por:

$$A = P_i - P_f$$

Equação 4. 2. Abrasividade de uma amostra. Onde A é a abrasividade (em gramas), e P_i e P_f são os pesos inicial e final da rede (em gramas), respetivamente.

O índice de abrasividade (IA) é determinado a partir da fórmula:

$$IA = \frac{P_i - P_f}{SA}$$

Equação 4. 3. Índice de abrasividade (IA). Onde: SA é a superfície de abrasão e igual a 305x10⁻⁶ mm².

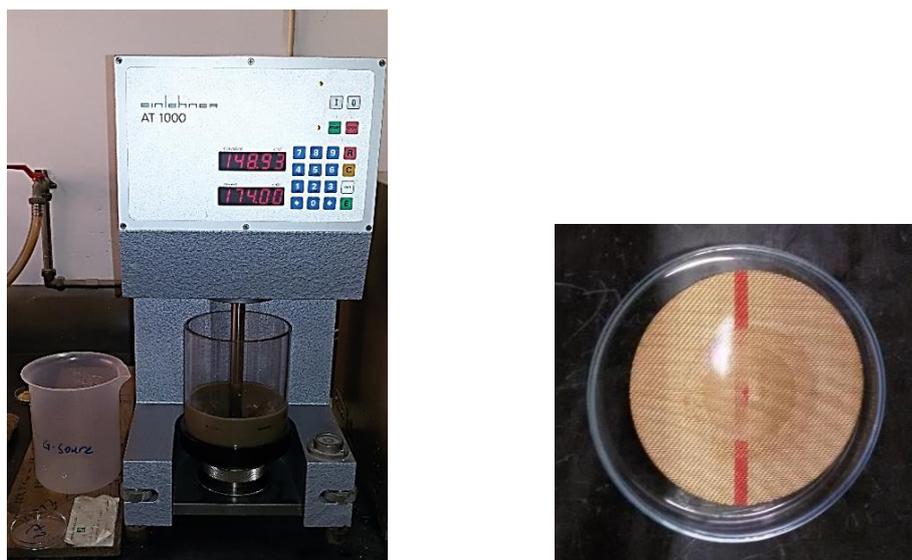


Figura 4. 4. Abrasivímetro Einheler AT – 1000 (à esquerda) e a malha desgastada (à direita).

4.2.2. Determinação do limite de consistência (ou limite de Atterberg)

Quando a humidade é muito elevada, o solo apresenta-se como um fluido denso e diz-se no estado líquido. À medida que a água evapora, o solo endurece e para um certo $h=LL$ (Limite de Liquidez), perde a sua capacidade de fluir, porém pode ser moldado facilmente e conservar a sua forma. O solo encontra-se agora no estado plástico. A continuar a perda de humidade, o estado plástico desaparecerá gradativamente até que para $h=LP$ (Limite de Plasticidade) o solo se desmancha ao ser trabalhado. Este é o estado semi-sólido. Continuando a secagem, ocorre a passagem gradual para o estado sólido. O limite entre os dois estados equivale a um teor de humidade $h = LC$ (Limite de Contração).

O conhecimento destes limites, permite de uma maneira simples e rápida dar uma ideia bastante clara do tipo de solo e suas propriedades, principalmente quando se trata de solos finos.

Para os solos em cuja textura exista uma certa percentagem de fração fina, não basta a granulometria para caracterizá-los, pois as suas propriedades plásticas dependem do teor de humidade, além da forma das partículas e da sua composição química e mineralógica.

Limite de Liquidez

O limite de liquidez foi determinado pelo método de cone de penetração (estático). Este método surge como alternativa ao método dinâmico de Casagrande. O ensaio consiste em medir a penetração vertical de um cone padronizado sob condições especificadas de peso, ângulo e tempo de queda, numa amostra de solo previamente preparada (Figura 4.5).

O dispositivo (figura 4.5) é essencialmente constituído por um braço de suporte ajustável, uma régua graduada e um medidor eletrónico que medem a penetração, um botão que aciona a queda do cone e o respetivo cone, um sistema de nivelamento do equipamento e um painel de controlo do tempo.

Desde a invenção deste dispositivo, em 1915, foram vários os países (EUA, França, Inglaterra, Canadá e Brasil) que o desenvolveram e estudaram as possíveis combinações de massa, ângulo do cone e profundidade de penetração, no sentido de encontrar a mais favorável na determinação do limite de liquidez.



Figura 4. 5. Cone penetrómetro utilizado nos ensaios elaborados, no âmbito da presente dissertação.

Para a determinação do limite de liquidez foi feita segundo o procedimento:

- Pesou-se 150 g da amostra, adicionou-se água destilada e misturou-se com a espátula até formar uma massa plástica;
- Encheu-se um copo com 55 mm de diâmetro e 40 mm de profundidade de forma cuidada, para impedir a formação de bolhas de ar e colocou-se na máquina de *Fall Cone Test* (figura 4.5). O excesso de solo foi retirado, originando uma superfície lisa. Com o cone de penetração bloqueado na posição vertical, baixou-se o conjunto de suporte de modo que a ponta do equipamento só toque a superfície da amostra. Sabe-se que o cone se encontra na posição correta, quando a superfície do solo fica marcada apenas com um ligeiro movimento do copo;

- Libertou-se o cone por um período de 5 ± 1 s e registou-se a diferença entre a posição inicial e a posição final do aparelho, ou seja, o valor da penetração.
- Retirou-se o cone e limpou-se, assim como 2 ± 1 g da amostra penetrado foi recolhido e pesado, para determinação da humidade, pelo método da secagem em estufa a ± 60 °C e voltamos a pesar depois de seca;
- Repetiram-se os três últimos passos, mais três vezes, utilizando-se a mesma amostra, mas com teores de água crescentes.
- Depois de obter a equação reta Humidade vs Penetração, determinou-se o limite de liquidez no ponto onde a penetração é igual a 20 mm.

Limite de Plasticidade

A plasticidade de um material traduz a capacidade desse material para ser deformado sem rutura por ação de uma força e de reter a deformação depois cessar a aplicação da força (Gomes 2002). A plasticidade é normalmente definida como uma propriedade dos solos, que consiste na maior ou menor capacidade de serem moldados, quando se lhe junta uma adequada quantidade de água.

Denomina-se índice de plasticidade à diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade:

$$IP = LL - LP.$$

Equação 4. 4. Índice de plasticidade (IP). Onde LL e LP são os limites de liquidez e de plasticidade, respetivamente.

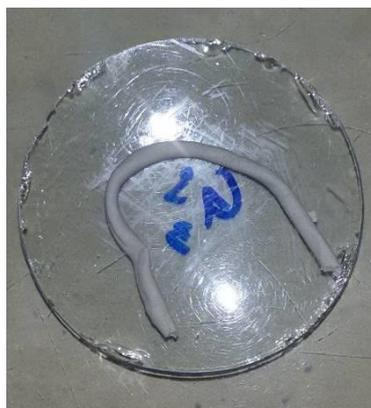


Figura 4. 6. Rolinhos depois de secos.

Humidade

Procedeu-se à determinação da humidade (%) a partir do quociente entre os pesos da amostra seca e da amostra húmida, multiplicado por 100.

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{P_s}{P_h} \times 100$$

Equação 4. 5. Humidade. Onde Ph e Ps são os pesos das amostras húmida e seca, respetivamente.

Para a determinação do limite de plasticidade foi feita segundo o procedimento:

- Pesou-se 150 g da amostra e misturou-se com água destilada até formar uma pasta moldável;
- Moldou-se a pasta por movimentos regulares dos dedos das mãos sobre uma placa de vidro fosco colocada em superfície horizontal.
- Rolou-se a amostra e foi progressivamente perdendo a humidade até chegar ao ponto em que o cilindro com 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento (figura 4.6).
- Pesou-se a amostra húmida (Ph), deixou-se a secar na estufa a ± 60 °C e voltou-se a pesar depois de seca (Ps).
- O limite de plasticidade da amostra corresponderá a média da humidade determinados nas quatro provetes, expresso em percentagens.

4.2.3. Tempo de Arrefecimento

O Tempo de Arrefecimento foi calculado com vista a avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras. Esta propriedade é importante quando o gesso em estudo poderá ter interesse para aplicações em balneoterapia (Facão 2009). Os dados foram depois plotados num gráfico em que colocou-se nas ordenadas a temperatura (°C) e em abcissas o tempo (min). Na avaliação da velocidade de arrefecimento do gesso utilizou-se para o termómetro digital da marca *Dual Thermometer LT Lutron* e modelo TM – 906 A.

Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, como a seguir se descreve:

- Pesou-se cerca de 20 g de amostra num becker de 100 ml;
- Colocou-se a amostra a secar numa estufa a ± 85 °C durante 24 h;
- Retirou-se a amostra da estufa e introduziu-se nela um electrodo da temperatura a uma profundidade de cerca de 1 cm, na amostra, de acordo com a figura a seguir (figura 4.16);
- Registaou-se o diminuição da temperatura dos 60 °C à 30 °C em intervalos de 30 segundos;
- Parou-se o ensaio quando se atingiu uma temperatura de 30 °C.

Nota: Os gessos que demoram mais tempo a arrefecer são consideradas os mais indicadas para tratamentos de afeções do foro músculo-esquelético (Facão 2009).

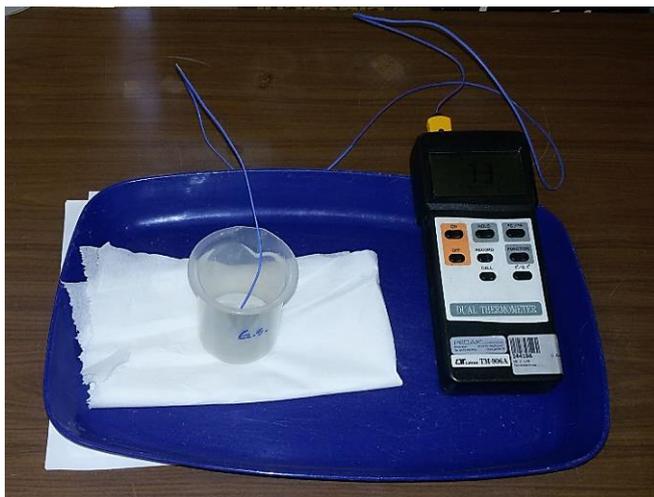


Figura 4. 7. Arranjo experimental usado para medir o tempo de arrefecimento.

4.3. ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

4.3.1. Análise química por espectrometria de fluorescência de raio – X (FRX)

A FRX é uma técnica não destrutiva que permite uma análise química de amostras no estado líquido ou sólido. Esta análise pode ser qualitativa, ou seja, permite a identificação dos elementos presentes numa amostra, e também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. Este é um processo que envolve níveis de energia característicos de cada elemento, logo a radiação emitida é também característica desse elemento (Lopes 2011).

O princípio teórico da FRX é o efeito da absorção fotoelétrica: todos os elementos químicos presentes num espécime, são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores dos tipos proporcional e cintilações. Por fim, é necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes.

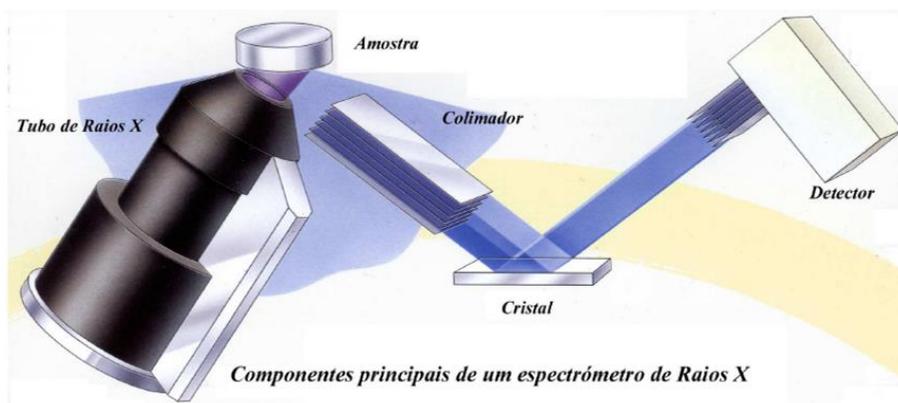


Figura 4. 8. Esquema de um espectrômetro de raios X. Fonte:

<http://www.quimicandovzp.com.br/2013/04/espectrometria-de-fluorescencia-de.html>, acesso 25/03/2016

Cada elemento químico da Tabela Periódica é caracterizado por um número fixo de prótons, designado por número atômico Z , que conjuntamente com os neutrões formam o núcleo do átomo. Os elétrons ocupam camadas concêntricas em volta do núcleo e movem-se rapidamente dentro de níveis específicos de energia (Figura 4.9). Estas camadas são designadas pelas letras K, L, M, N, etc., correspondendo a camada K ao 1º nível de energia, a camada L, ao 2º nível de energia, a camada M, ao 3º nível de energia e assim sucessivamente. A camada K é a mais interna e a menos energética. No estado neutro, o número de elétrons do átomo é igual ao seu número de prótons.

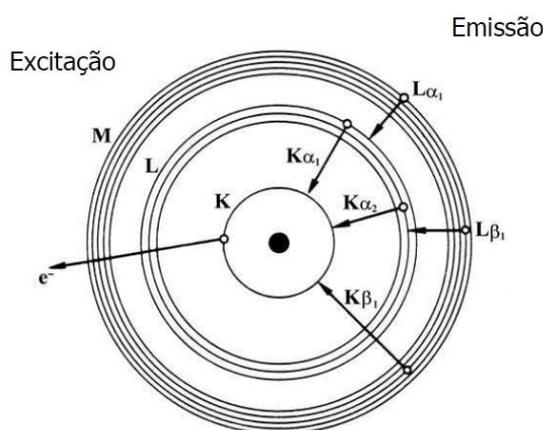


Figura 4. 9. Representação esquemática da excitação e emissão de energia num átomo. Fonte:

<http://www.quimicandovzp.com.br/2013/04/espectrometria-de-fluorescencia-de.html>, acesso 25/03/2016

Neste estudo, foram realizados dois tipos de análise mineralógica por difração de raios X. A primeira incidiu na amostra total e teve como finalidade a determinação e quantificação das principais fases mineralógicas presentes. A segunda foi efetuada na fração $< 63 \mu\text{m}$, de modo a determinar as principais fases mineralógicas presentes nesta fração. O FRX foi realizado no laboratório de Raios X, através do equipamento *PANalytical Axios*, com comprimento de onda dispersivo, ilustrado na figura a seguir (figura 4.10).



Figura 4. 10. Aparelho usado no ensaio da fluorescência de Raios X

Usou-se esta técnica na análise quantitativa dos elementos químicos maiores: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , Sr e Cl em percentagem (%) e elementos menores: Sc , V , Cr , Mn , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Ge , As , Se , Br , Rb , Y , Zr , Nb , Mo , Ag , Cd , Sn , Sb , Te , I , Cs , Ba , La , Ce , Nd , Sm , Yb , Hf , Ta , W , Ti , Pb , Bi , Th e U , em ppm (parte por milhão), a partir de discos prensados.

4.3.2. Análise mineralógica por difração de raios – X (DRX)

De entre as várias técnicas que existem para a caracterização de materiais, a de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas dos minerais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Esta técnica é uma forma rápida e não destrutível de obter informações precisas e detalhadas em relação à identificação dos minerais presentes numa amostra (Albers et al, 2002, citado por Lopes 2011).

O objetivo da DRX foi de fornecer informações sobre a estrutura e composição dos gessos, para isso, é obtido um difratograma, que possibilita a interpretação das diferentes fases cristalinas do gesso e conseqüentemente, uma análise qualitativa do mesmo.

O princípio da técnica de difração, consiste na incidência de raios-X sobre um determinado material sólido, onde o fóton da radiação incidente colide com os elétrons dos átomos da amostra, tendo sua trajetória modificada sem perda de energia. Os raios X, pelo facto de possuírem um comprimento de onda da ordem da magnitude do espaçamento atômico nos sólidos, são frequentemente utilizados no estudo da estrutura cristalina em materiais sólidos.

Em 1934, William Bragg mostrou que a difração dos raios X na matéria cristalina pode ser comparada a reflexão de feixes incidentes sobre a família de planos reticulares. Dado o infinito comprimento de onda dessa radiação, os respetivos feixes penetram no interior do cristal e refletem-se nos respetivos planos reticulares da mesma família. “Para que uma reflexão produza num dado plano hkl , na notação de Miller, o ângulo θ de incidência da radiação X, a equidistância $d_{(hkl)}$ entre os planos reticulares da mesma família e o comprimento de onda λ da radiação, é necessário que se verifique a relação conhecida como lei de Bragg – Equação 4.9 (Pinheiro 2011).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen}\theta$$

Equação 4.6. Equação matemática da lei de Bragg. Onde: n – é um nº inteiro, representando os harmónicos de λ ; λ - é o comprimento de onda da radiação incidente; d – é a distância reticular entre os planos sucessivos do cristal, e; θ - é o ângulo de Bragg ou ângulo de incidência dos raios X com o plano reticular.

Como as distâncias entre planos cristalinos sucessivos e a densidade de átomos ao longo desses planos são características únicas e específicas de cada espécie mineral, o padrão difractómetro equivale a uma impressão digital da amostra. Através das posições angulares dos picos (2θ) e das suas respetivas intensidades torna-se possível proceder à identificação das diferentes fases mineralógicas (Silva 2014).

As condições necessárias para que uma reflexão tenha lugar são indicadas na figura 4.10 (abaixo). Ai demonstra-se que o ângulo incidente do feixe de raios X θ e d (Å) a equidistância entre planos reticulares, o feixe refletido no segundo plano a_1 , tem em relação ao refletido no primeiro, o atraso $ABC = 2d\text{sen}\theta$. Em resultado da difração originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento (Pinheiro 2011).

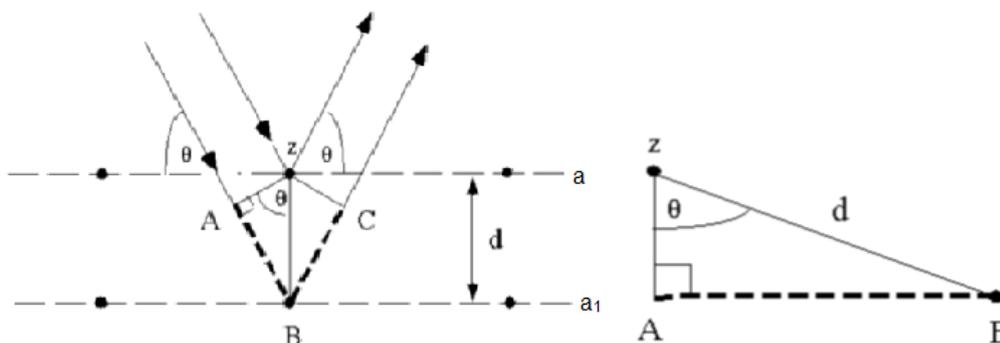


Figura 4. 11. Derivação da lei de Bragg. Onde: θ é o ângulo da radiação incidente com o plano de átomos em análise, d é a distância entre planos e ABC o percurso extra que a radiação difratada pelo átomo B tem de percorrer (Silva 2014).

Para cada amostra, foram realizados dois a análise mineralógica por difratometria de raios X. Uma a partir da fração menor que $63 \mu\text{m}$ e outra referente a fração total, ambas com objetivo de determinar e quantificar as principais fases mineralógicas nas frações.

A técnica de DRX foi realizada com um espectrómetro PHILIPS X'Pert (figura 4.112), no Laboratório de Raios X do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. A partir desta técnica foram obtidos picos característicos dos minerais presentes nas amostras.



Figura 4. 12. Aparelho usado no ensaio de difração dos Raios X.

4.4. ENSAIO TECNOLÓGICO

4.4.1. Determinação da superfície específica pelo método BET

A técnica BET fundamenta-se na adsorção física das moléculas de gás inerte sobre uma superfície sólida, servindo como base para uma técnica de análise importante para a medição da porosidade e área superficial específica de um material. A importância da técnica se deve ao fato de que a porosidade e a área superficial serem parâmetros que afetam a qualidade e o desempenho de muitos materiais e produtos (Melo 2012).

A superfície específica é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna (caso esta exista), das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m²/g. Ela é influenciada pela densidade, distribuição dimensional do grão e regularidade da (s) superfície (s). A superfície específica serve para caracterizar a finura de um material granulado: será tanto maior quanto mais fino for ele (Oliveira 2015).

A determinação da superfície específica pelo método indireto BET (Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, 1938) é mais comum e consiste em passar uma corrente contínua de Nitrogênio (N₂) e Hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida à temperatura próxima do ponto de ebulição do Nitrogênio. Uma camada monomolecular de N₂ é adsorvida sobre as partículas de gesso, podendo ser quantificada que é a superfície da molécula de N₂. A temperatura da amostra é depois aumentada para a temperatura ambiente e o N₂ antes adsorvido é libertado sendo o seu volume medido pela segunda vez.

Normalmente, o gás utilizado é o nitrogênio (N₂), gás de área conhecida de aproximadamente 16 Å². Este é adsorvido pela superfície do material a ser analisado, formando assim, uma monocamada completa (isoterma de adsorção). A retirada de nitrogênio é realizada através de vácuo (isoterma de dessorção). Obtém-se, então, a histerese¹⁷ de adsorção e dessorção das amostras (Canut 2006).

A equação do método BET para $p \ll p_0$, se reduz a (equação 4.10):

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

Equação 4.7. Equação de Langmuir. Onde v é o volume total de gás adsorvido; v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada; c é a constante de BET; p é a pressão medida no estado de equilíbrio; p_0 é a pressão inicial do sistema.

A partir da equação 4.10 podemos representar graficamente a relação $p/v(p_0-p) \times p/p_0$, cuja interseção com o eixo das ordenadas é $1/v_m c$ e inclinação igual a $(c-1)/v_m c$ (figura 4.12). Desta forma

¹⁷ A histerese é a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou, ou ainda, é a capacidade de preservar uma deformação efetuada por um estímulo.

podemos obter v_m e c a partir da plotagem do gráfico, sendo o primeiro o volume de gás requerido para completar uma camada de adsorção.

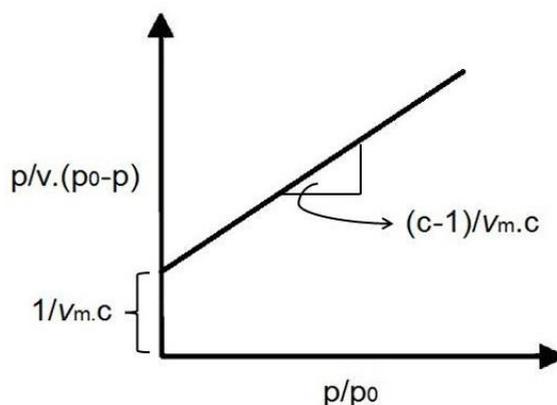


Figura 4. 13. Representação gráfica da equação de Langmuir do método de BET.

No caso ideal de uma esfera completamente "polida" a área superficial específica é igual a área geométrica da superfície da esfera. A medida que aumenta a rugosidade ou a porosidade naturalmente aumenta o valor da área superficial específica. Esta área pode ser determinada por adsorção de azoto a sua temperatura de ebulição (-196°C) fazendo uso do modelo físico desenvolvido por BET, 1938, razão pela qual a área específica obtida desta forma é referida como área BET (Melo 2012).

Para a determinação da superfície específica, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e o equipamento utilizado o aparelho *Micromeritics Gemini M 2380* (figura 4.13) a seguir.

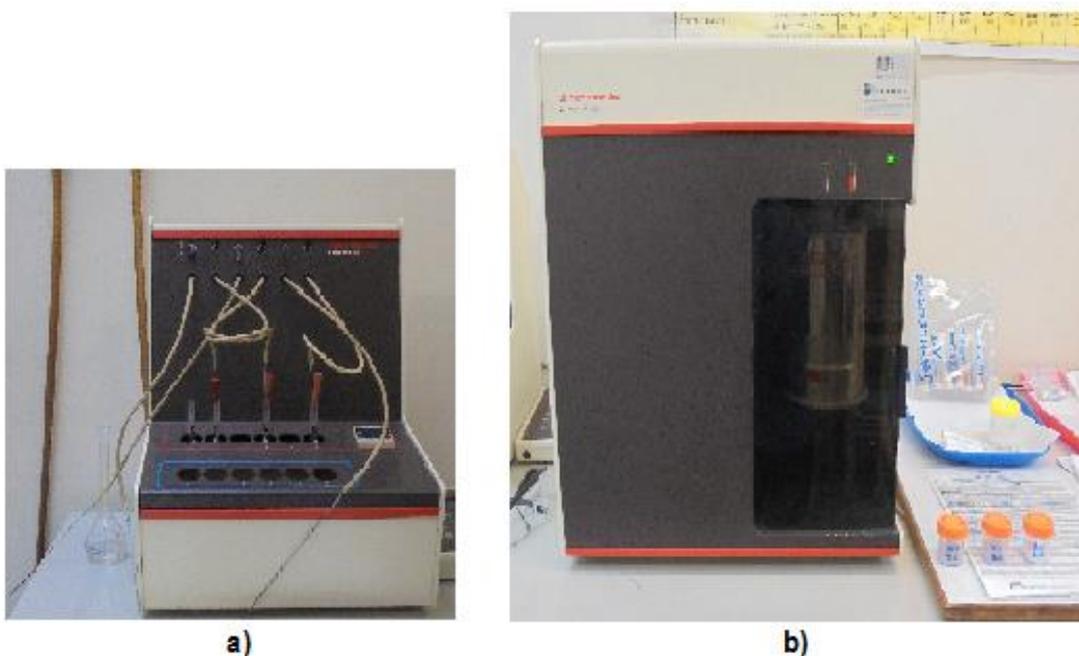


Figura 4. 14. Aparelhos usados no ensaio de Superfície específica pelo método BET. a) Unidade de tratamento (desgaseificação). b) Unidade de análise.

4.4.2. Análise por texturómetro

A Organização Internacional de Normalização (ISO 1992) define textura como o conjunto de propriedades mecânicas, geométricas e de superfície de um produto, detectáveis pelos receptores mecânicos e tácteis e, eventualmente pelos receptores visuais e auditivos.

A textura é uma propriedade que corresponde as características físicas da amostra em estudo que são percebidas pelo tato. Estas características estão relacionadas com a deformação provocada por uma força e são medidas em força, distância e tempo (Sherman 1970).

No desenvolvimento de preparações para aplicação cutânea é necessário ter em consideração certos atributos que contribuem para a aceitação do produto e melhoria da sua eficácia. Esses atributos incluem as propriedades mecânicas como a adesividade e a firmeza (Krambeck 2009).

As propriedades do gesso que contribuem para a sua textura são divididas em três categorias:

- Mecânicas: relacionadas com a reação do produto a uma pressão, que compreendem a dureza, dimensão, viscosidade, elasticidade e aderência;
- Geométricas: relacionadas com a dimensão, forma e arranjo das partículas do gesso;
- Superfície: relacionadas com as sensações, tais como as que são produzidas na cavidade bucal por água e/ou gorduras.

A análise instrumental do perfil de textura (TPA - Texture Profile Analysis) é um dos métodos que permitem determinar a textura por simulação ou imitação da mordida repetida ou mastigação do alimento, colocados a uma velocidade e distancia pré-definidos. A sonda retorna depois a sua posição inicial, acima da superfície da amostra. Assim, durante o teste é realizada uma primeira compressão seguida por um relaxamento e uma segunda compressão. Deste teste obtém-se um gráfico força versus tempo, do qual se calculam os parâmetros de textura (Bourne 2002; Guiné et al. 2010).

A firmeza é a força necessária para obter uma dada deformação (expresso em Newton). Enquanto que a adesividade se refere ao trabalho necessário para vencer as forças de atração entre a superfície da amostra e as superfícies com as quais este entra em contacto (expresso em N.s) (Sherman 1970).

Os parâmetros de textura obtidos foram introduzidos em texturogramas (curvas força vs tempo) obtidos para os gessos, apenas se consideraram para análise os parâmetros firmeza (N) e a adesividade (N.s), por se verificar que foram os atributos que melhor discriminavam as características dos gessos.

O teste foi realizado na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, através do *Texture Analyser TA-XT2iHR da Stable microSystems* (figura 4.14) onde usou-se 73% de gesso para 27% veiculo hidroglicérico (1:2).

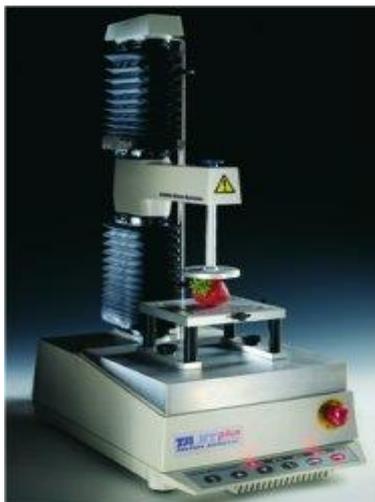


Figura 4. 15. Texturómetro semelhante ao utilizado na análise texturométrica. Fonte: www.stablemicrosystems.com acesso no dia 11/05/2016.

4.4.3. Determinação da absorção de óleo de linhaça

O índice de absorção de óleo é a medida da área superficial das partículas e dos espaços vazios existentes entre as partículas individuais ou os seus agregados e também dos poros existentes nas partículas. A absorção de óleo (AO) representa a quantidade de óleo necessária para uma determinada quantidade de pó forme uma pasta e é definida, laboratorialmente, como sendo a quantidade de óleo de linhaça que é absorvida sob determinadas condições por uma amostra de gesso.

Esta propriedade encontra-se relacionada com a distribuição dimensional de partículas, a tensão interfaces, a capacidade de humedecimento de pó e a floculação. Geralmente, o índice de absorção de óleo é tanto maior quanto maior for a superfície específica, ou seja, quanto menor for a disponibilidade de espaços vazios menor será a absorção de óleo. Utilizou-se as amostras depois de secas a 60 °C, temperatura que retira apenas a água correspondente à humidade.

Este ensaio seguiu o método da espátula ou norma ISO 787/5-1980 que consiste em:

- Pesou-se uma quantidade apropriada da amostra (10 g) que foi colocada numa placa de vidro de dimensões mínimas de 300 mm x 400 mm.
- Adicionou-se óleo quatro a cinco gotas de cada vez, com uma bureta de 25 ml de capacidade. Após a adição, esfregou-se o conjunto com a espátula e continuou-se a adicionar óleo de linhaça ao ritmo referido até que se forme conglomerados de óleo e gesso. A seguir adicionou-se 1 gota de óleo de cada vez e misturou-se muito bem com a lamina, sendo que, este método depende da experiência do operador.
- Cessou-se a adição de óleo quando se formou uma pasta de consistência plástica uniforme (suave). Esta pasta apenas cobriu sem partir nem fracionar devendo apenas aderir a placa, como é mostrado na figura a seguir (figura 4.15).

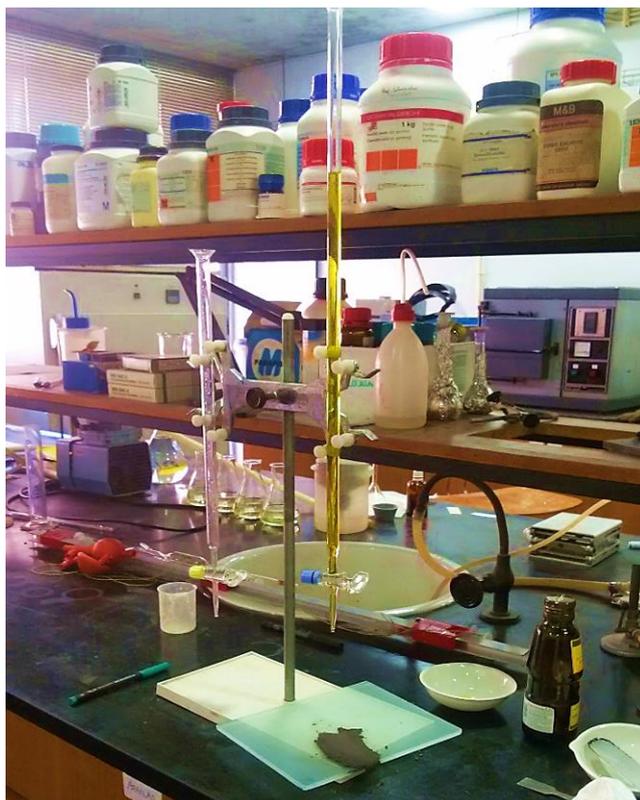


Figura 4. 16. Arranjo experimental usado na determinação de absorção de óleo de linhaça no gesso.

Os resultados são expressos em mililitros de líquido por 100 g de amostra (ml/100g), e também em percentagem de peso, considerando para efeito a densidade do óleo de linhaça (0.93 g/ml), sendo dado pela formula 4.11.

$$AO = 100x \frac{V}{m} \quad \text{ou} \quad AO = 93x \frac{V}{m}$$

Equação 4. 8. Absorção de óleo. Onde V é o volume de óleo necessário, em ml e m é a massa da amostra de gesso, em g.

4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O programa estatístico SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*) é uma ferramenta para análise de dados utilizando técnicas estatísticas básicas e avançadas. É um software estatístico de fácil manuseio internacionalmente utilizado há muitas décadas, desde suas versões para computadores de grande porte. Usou-se o método de coeficiente de correlação linear de Pearson. Este método permitiu analisar as relações entre os parâmetros físico-químicos analisados.

A análise estatística univariada foi feita com recurso ao software IBM SPSS *Statistic 24*. Efetuaram-se comparações de médias através da correlação dos parâmetros quantitativos e representativos das 3 amostras e 22 variáveis que posteriormente iremos separar em químicas e físicas (e tecnológicas).

4.6. RESUMO DO CAPÍTULO

A seguir, faremos o resumo dos métodos experimentais usados no presente trabalho, assim como os objetivos de cada um dos ensaios realizados.

Tabela 4. 2. Quadro resumo dos métodos usados e seus objetivos.

ENSAIO	FRAÇÃO E QUANTIDADE	OBJETIVOS	OBSERVAÇÕES
Separação granulométrica	Fração total (500 – 1000 g)	Separar a fração > e < 63 μm .	Peneiramento por via húmida.
Abrasividade de Einlehner	Fração total e < 63 μm (2 g)	Quantificar a abrasividade.	Abrasivímetro Einlehner AT - 1000
Limite de consistência	Fração < 63 μm (150 g)	Determinar os limites de liquidez e de plasticidade e a humidade.	Norma ISO/TS 17892-6, 2004 (E) <i>Fall cone test</i> .
Tempo de arrefecimento	Fração < 63 μm (20 g)	Medir a velocidade de arrefecimento do gesso.	Medido por cronometro e o <i>Dual Thermometer LT Lutron</i> e TM – 906 A
FRX	Fração total e < 63 μm (10 g)	Composição química do gesso.	Realizado no aparelho <i>PANalytical Axios</i> ”
DRX	Fração total e < 63 μm (2 g)	Identificação das diferentes fases mineralógicas.	Realizado no difractómetro Philips X’Pert
Superfície específica pelo método BET	Fração < 63 μm (10 g)	Caraterizar a finura de um material granulado.	Realizado no aparelho <i>Micromeritics Gemini M 2380</i>
Absorção de óleo de linhaça	Fração < 63 μm (3 g)	Medir a capacidade de absorção de óleo.	De acordo com a norma ISO 787/5-1980
Análise texturométrica	Fração < 63 μm (50 g)	Determinar as propriedades de textura.	Texture Analyser TA-XT2iHR Stable microSystems.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes a todo processo para caracterização física, química, mineralógica e tecnológica das amostras de gesso de Loulé, Óbidos e Soure. Em seguida faremos correlações entre os parâmetros, usando o software IBM SPSS *Statistic 24*.

5.1. PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS

As propriedades físicas podem ser divididas em óticas, mecânicas e outras. Fazem parte das óticas: a cor, o brilho, a risca/traço, a diafanidade/transparência, e a luminescência. A dureza, a clivagem e a fratura constituem as propriedades mecânicas. Existem outras propriedades como: densidade, flutuação, cheiro, sabor, propriedades magnéticas, elétricas e radioativas (ANCCT, 2012).

As nossas amostras apresentam as seguintes propriedades (tabela 5.1):

Tabela 5. 1. Propriedades físicas e mecânicas das amostras usadas na presente pesquisa.

GESSO DE:	LOULÉ	ÓBIDOS	Soure
PROPRIEDADES			
Cor da rocha	Cinza (e branco)	Branco (e cinza)	Cinza (e branco)
Cor do pó (granular)	Cinzento-claro	Branco	Cinzento-escuro
Brilho	Não metálico ou Vítreo	Não metálico ou Vítreo	Não metálico ou Vítreo
Traço na porcelana	Branco	Branco	Branco
Luminescência	Não apresenta	Não apresenta	Não apresenta
Transparência	Translúcido	Translúcido	Translúcido
Dureza (Mohr)	2 (riscado pela unha).	2 (riscado pela unha).	2 (riscado pela unha).
Efervescência com HCl	Não faz	Não faz	Não faz
Odor ou cheiro	Não tem	Não tem	Não tem
Sabor	Não apresenta	Não apresenta	Não apresenta

Algumas propriedades físicas do gipsito, como cor, forma e tamanho dos cristais, são variáveis, influenciados pela presença de impurezas e das condições ambientais da formação, respetivamente. Assim, esse mineral que possui dureza 2 na escala de Mohs e clivagem em 4 direções, pode ser encontrado na cor branca, cinza entre outras (Baltar et al. 2005). Assim o gipsito branco (GO) aparenta apresentar menos impurezas e com baixa dureza relativamente aos outros (GL e GS).

5.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

O gipsito é uma rocha sedimentar heterogénea em relação a constituição granulométrica. Segundo Costa (2013: 64) “A granulometria do gesso é uma característica de grande importância, pois ela é uma das propriedades que mostra a melhor aplicação para o gesso estudado”.

Na separação granulométrica por via húmida, utilizou-se um peneiro ASTM com malha de 63 μm , foram avaliados os rendimentos das frações < 63 μm e > 63 μm , a partir da percentagem do material que passa e retido no peneiro de abertura 63 μm e obtemos os resultados apresentados na figura 5.1. (a seguir).

As amostras estudadas correspondem a gessos com uma percentagem da fração < 63 μm que varia de 31% e 49%. Na amostra de gesso de Soure, a fração inferior a 63 μm apresenta igual rendimentos a amostra superior a 63 μm . Enquanto que nas outras amostras (Loulé e Óbidos), a fração maior que 63 μm apresentam maiores rendimentos que a fração 63 μm , com valores acima do dobro no gesso de Óbidos.

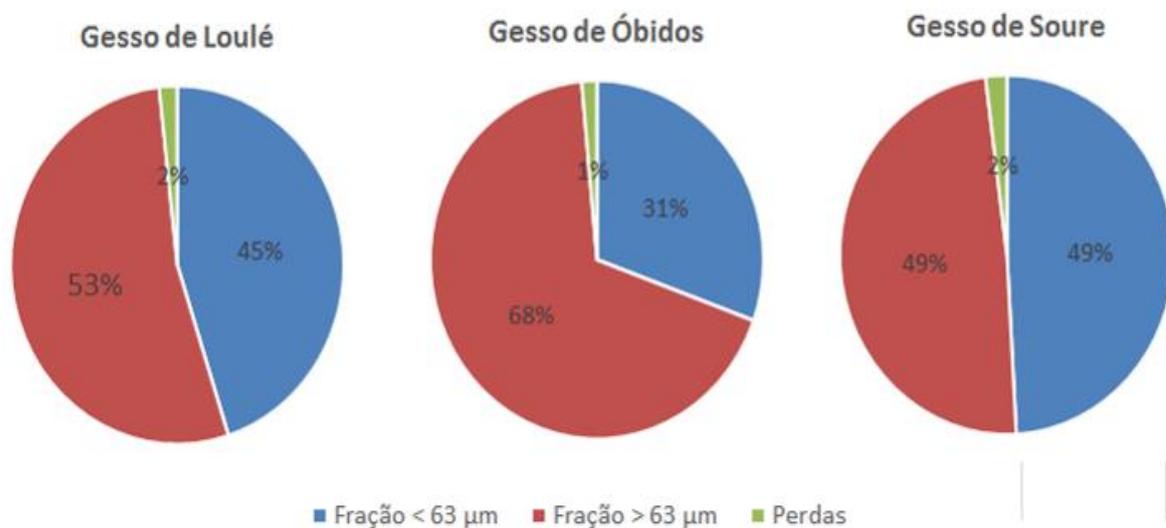


Figura 5. 1. Rendimentos granulométricos das amostras de gesso de Loulé, Óbidos e Soure.

A partir dos gráficos (figura 5.1) podemos verificar que ambas amostras possuem menor percentagem da granulometria fina (< 63 μm), isto é, as amostras de Soure e Loulé apresentam resultados de granulometria semelhante com graus de finura (49 e 45%, respetivamente) em relação ao gesso de Óbidos que apresentou um valor baixo (31%), apesar de apresentar menores perdas ($\approx 1\%$). Assim sendo, podemos considerar todas amostras pouco rentáveis se se pretender a fração fina (< 63 μm). Houve perdas insignificativas de amostras nesse procedimento.

Em todas as amostras, a fração mais grosseira ($> 63 \mu\text{m}$) incorpora o gesso (em grandes quantidades) e alguns clastos de quartzo de dimensão de areias grosseiras observáveis à vista desarmada.

Esses resultados de classificação granulométrica devem ser encarrados com muita reserva, visto que, durante o processo de separação, observou-se que as amostras não libertaram todos os grãos de gesso, formando “falsos graus”, forçosamente com granulometria superior ao real (Alves 2013). Consequentemente, todos gessos apresentam rendimento granulométrico abaixo das especificações típicas de graus de qualidade de gesso, segundo a tabela 3.4.

5.3. ANÁLISES FÍSICAS

5.3.1. Abrasão e índice de abrasividade

Os resultados de abrasão e índice de abrasividade das três amostras de gesso em estudo estão na tabela 5.2 (a seguir).

Tabela 5. 2. Valor da abrasividade e índice de abrasão das amostras de gesso de Loulé, Óbidos e Soure.

AMOSTRA DE GESSO DE:		PESO DA MALHA		ABRASÃO, (g)	ÍNDICE DE ABRASIVIDADE
		Inicial (g)	Final (g)		
Loulé	<63 μm	3.3115	3.3084	0.0031	10.1639
	Total	3,3138	3.3089	0.0049	16.0656
Óbidos	<63 μm	3.3079	3.3057	0.0022	7.2131
	Total	3.3056	3.3013	0.0043	14.0984
Soure	<63 μm	3.3045	3.3015	0.003	9.8361
	Total	3,3162	3.3108	0.0054	17.7049

A partir dos dados da tabela 5.2, observa-se que o gesso de Óbidos apresenta menores valores de abrasão e índice de abrasividade, enquanto que o gesso de Soure apresenta maiores índice de abrasividade nas amostras $< 63 \mu\text{m}$ e total, respetivamente.

O maior valor de índice de abrasividade no GS, que de acordo com a tabela 5.4 e figuras 5.6 a 5.11, poderá ser provado pela elevada concentração em minerais detríticos, como o quartzo, tendo-se refletido, desta forma, na abrasividade. A fração $< 63 \mu\text{m}$ apresenta níveis consideráveis de abrasividade porque o quartzo nos gessos deve fino.

Em todos os casos, as amostras totais ostentam maior poder abrasivo que as < 63 μm (quase o dobro), o que está relacionado o aumento de teor de gesso e diminuição do teor de quartzo da fração total para a < 63 μm . Esta elevada abrasão pode limitar o uso do gesso na produção de produtos farmacêuticos (dermocosméticos).

Até à atualidade não se encontram disponíveis valores normativos para o índice de abrasividade do gesso para aplicações em estudo no presente trabalho. No entanto, de acordo com (Metso Minerals 2005), podemos classificar os gessos em estudo como não abrasivos, por apresentar valores de abrasão menores que 0,1. Ainda (Baltar et al. 2005) sublinha que a abrasividade do gesso para aplicações industriais deve ser de 0,01 – 0,014 g, valores acima dos obtidos no presente trabalho.

Desta forma, os valores obtidos na tabela 5.2 podem justificar o uso desta amostra e suas formulações para diversos fins, quer farmacêuticos como cosméticos.

5.3.2. Índice de consistência

Para a fração fina (< 63 μm) realizaram-se ensaios para determinação do limite de liquidez através do método de *fall cone test*. Para cada amostra, realizaram-se 4 vezes o ensaio com teor de água diferente (crescente). Com os valores de humidade (%) e penetração (mm) construiu-se os gráficos a seguir (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4), no qual as ordenadas são as penetrações e as abcissas os correspondentes a humidade. Em seguida, interpola-se uma reta entre os pontos determinados no gráfico, cujos valores apresentamos a seguir:

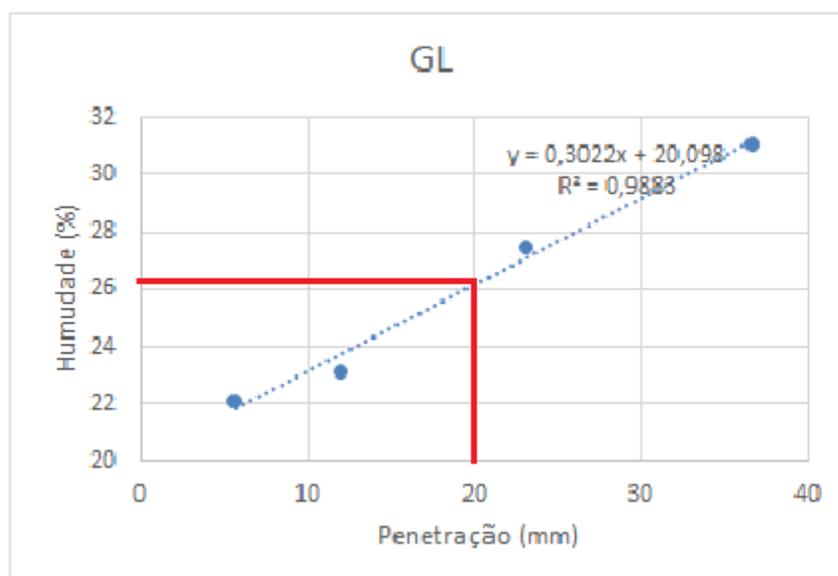


Figura 5. 2. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Loulé (GL).

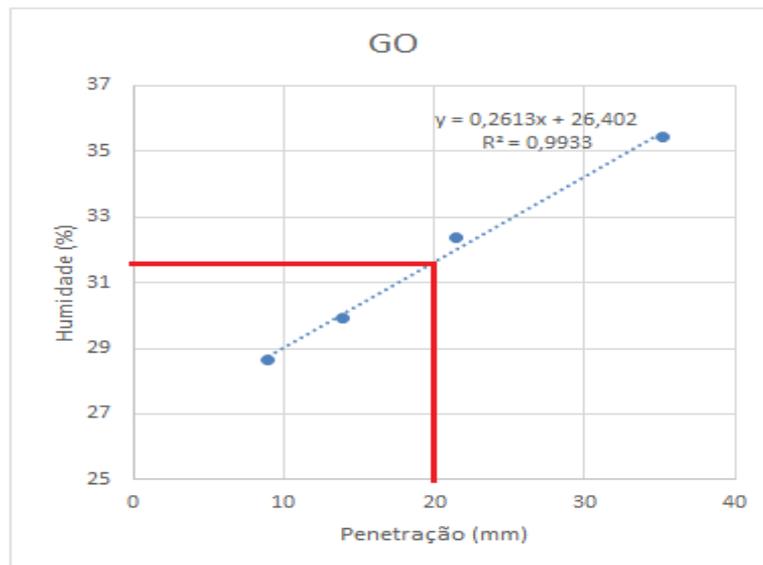


Figura 5. 3. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Óbidos.

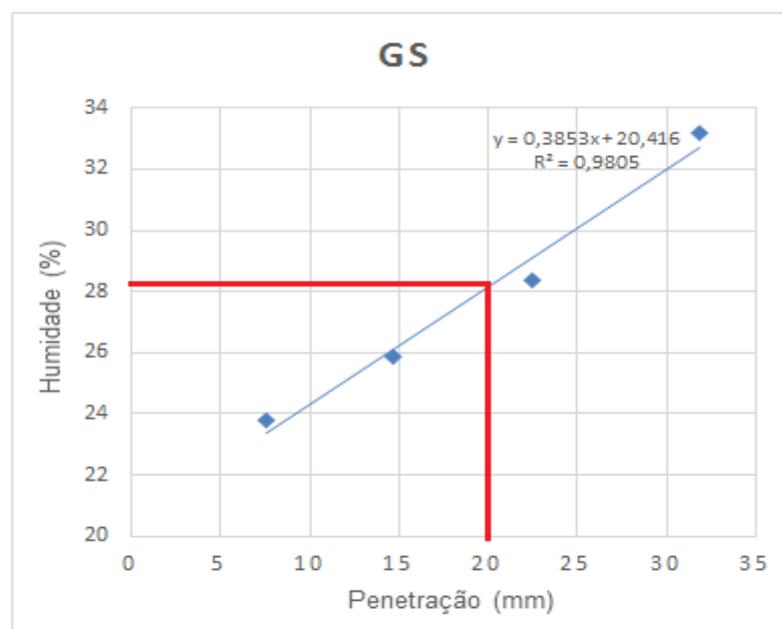


Figura 5. 4. Relação entre a humidade vs penetração obtido no cone de penetração para gesso de Soure (GS).

A partir dos gráficos das figuras 5.2, 5.3 e 5.4, verifica-se uma relação aproximadamente linear entre a humidade e a penetração do cone. Este facto leva-nos a inferir que o aumento da humidade do gesso é diretamente proporcional a penetração do cone.

O limite de liquidez é expresso pela humidade correspondente à penetração de 20 mm na amostra. O índice de plasticidade é o resultado da diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade. Os resultados desses três parâmetros são mostrados na tabela abaixo (Tabela 5.3)

Tabela 5. 3. Limite de plasticidade obtida por *fall cone test*, limite e índice de plasticidade. Onde: a) O gesso de Óbidos não apresenta plasticidade suficiente para fazer os rolinhos; ANP amostra não plástica.

Gesso	Limite de liquidez	Limite de plasticidade	Índice de plasticidade	Classificação
Loulé	26,164	21,00153	5,162475	Fracamente plástico
Óbidos	31,628	a)	ANP	
Soure	28,12	18,90927	9,210728	Medianamente plástico

Do ponto de vista físico, no que respeita a plasticidade, segundo a classificação de Attemberg (1911), o gesso de Loulé é considerado fracamente plástica, por apresentarem o índice de plasticidade entre $1 < IP < 7$, o gesso de Soure é medianamente plástico, porque possuir um índice de plasticidade entre $7 < IP < 15$.

Quanto ao gesso de Óbidos verificamos um maior limite de liquidez e fraquíssima ou inexistência da plasticidade. Segundo (NP-143, LNEC 1969) “*O limite de plasticidade só é aplicável aos solos com aproximadamente 30% ou mais, em massa, de partículas com dimensões inferiores a 0,05 mm. Os solos predominantemente arenosos ficam excluídos deste ensaio, pois o mesmo perde o seu significado*”. Este enunciado pode ser sustentado pelo baixo rendimento granulométrico da fração $< 63 \mu\text{m}$ do gesso de Óbidos representado na figura 5.1.

A plasticidade do gesso é um fator que está diretamente ligado a trabalhabilidade e aderência da pasta que são propriedades muito valorizadas nas argamassas (Canut 2006). A partir dos resultados da tabela 5.3. podemos afirmar que o gesso de Soure é mais plástico, logo é mais compressivo e o mais adequado para a aplicação em argamassas.

5.3.3. Tempo de arrefecimento

Os limites máximo e mínimo para determinação dos tempos de arrefecimento podem ser variados, de acordo com a vários autores. No entanto, no presente trabalho foi adotado o intervalo de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que, para que o tratamento seja eficaz, é necessário que o material usado para tratamento terapêutico conserve uma temperatura superior a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gomes 2002).

Até ao minuto 7,5 observou-se um comportamento quase linear, inversamente proporcional entre o tempo e as temperaturas de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, a partir dessa temperatura, este comportamento foi alterado, passando o gesso a arrefecer menos, o que originou a tendência a horizontalizar do gráfico da figura 5.5 até a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura mínima).

O ensaio de tempo de arrefecimento foi realizado à 23 °C de temperatura no Laboratório de Materiais do Departamento de Geociências, onde tivemos valores representados no gráfico a seguir (figura 5.5.).

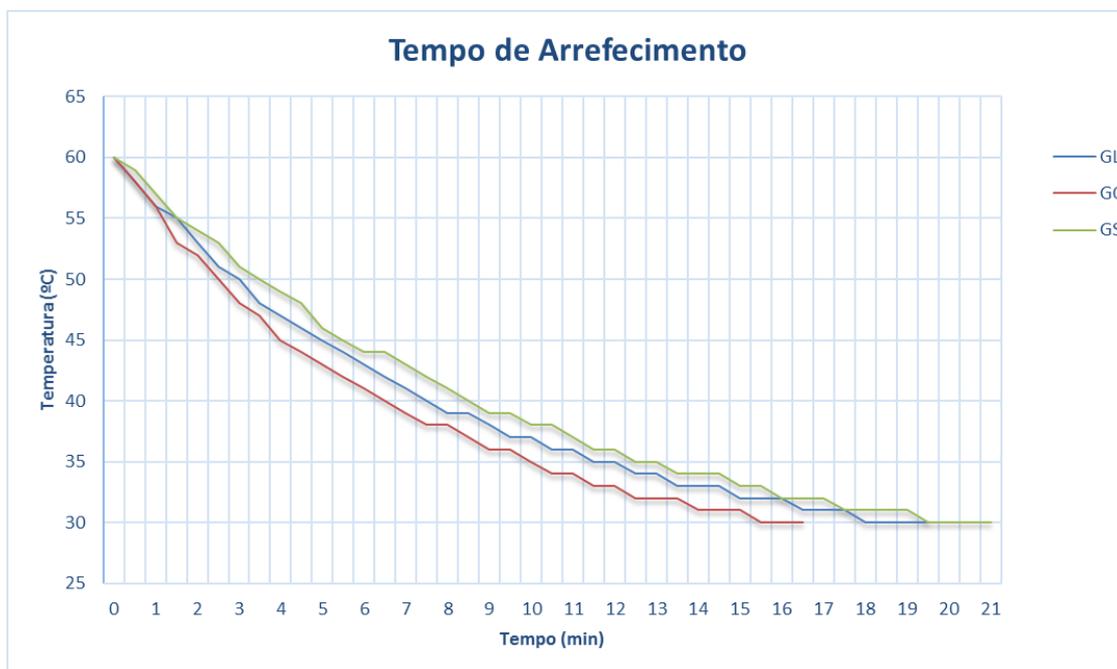


Figura 5.5. Tempo de arrefecimento dos gessos de Loulé (GL), Óbidos (GO) e Soure (GS).

A diferença no comportamento térmico nos gessos em estudo é mínima, isto é, para mesma variação da temperatura (de 60 °C para 30 °C) os tempos de arrefecimento dos gessos variou de 16,5 minutos (GO) à 21 minutos (GS), com a seguinte sequência:

$$GS > GL > GO$$

Esses resultados demonstram que o gesso de Soure apresenta maior tempo de arrefecimento, o que torna interessante para revestimentos de paredes, reduzindo o efeito de “parede fria” e a ocorrência de condensação de água. O baixo coeficiente de condutividade térmica traduz uma maior capacidade de isolamento térmico e consequentemente, maior resistência ao fogo.

O facto do gesso de Soure apresentar maior quantidades de quartzo (SiO_2) levou-nos a inferir que poderá existir uma relação entre o teor de quartzo e o tempo de arrefecimento das pastas. Ou seja, quanto maior for o teor de quartzo na pasta de gesso, mais lenta será a velocidade de arrefecimento do gesso e, portanto, melhor serão as propriedades terapêuticas térmicas.

Esse resultado também pode se justificar pela quantidade de quartzo nas amostras e a diferença de coeficiente de condutividade térmica do gesso ($0,46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) e quartzo ($1,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$).

O gesso quando é usado para fins terapêuticos deve permanecer com uma temperatura agradável durante a sessão terapêutica pelo menos durante 30 minutos. Assim, o gesso deve manter uma temperatura que o corpo tolere e não deve arrefecer rapidamente para menos de 36 °C em menos de 30 minutos, isto porque, se ultrapassa os 36 °C, baixa para temperatura inferior a do corpo, o que é bastante desagradável (Facão 2009).

O tempo de arrefecimento até 30 °C para todas as amostras de gesso é inferior que 30 minutos, o que indica que as amostras analisadas não são adequadas para serem utilizadas em tratamentos terapêuticos onde a temperatura (calor) seja um parâmetro importante para o tratamento.

Além dessa análise, há que ressaltar o potencial de perda de calor do gesso de Soure, que entre as 3 materiais é mais indicada para uso terapêutico. Este resultado está de acordo com a análise química (item 5.5) e de acordo com os resultados de (Schleier et al. 2014)

5.4. ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

5.4.1. Análise química por fluorescência dos raios – X

Na tabela 5.4. (a seguir) encontram-se indicados os resultados das análises químicas obtidos por espectrometria de fluorescência de raios X, dos elementos maiores, na forma de óxidos (exceto o estrôncio) correspondentes as três amostras e, para cada uma, as duas frações granulométricas (<63 µm e total). A composição mineralógica dos depósitos é muito variável, em especial no que respeita ao teor em gesso. As duas primeiras análises dizem respeito a amostras (GL e GO) mais ricas em gesso, visto que possuem teores em SO₃ e CaO bastante elevados e próximos aos valores teóricos de referência (gesso puro).

A composição química das amostras (tabela 5.4) indica a presença de outros elementos para além de sulfato de cálcio (Na, Al, Mg, Si, Sr, P, K, Ti), mas os teores de óxido sulfúrico (SO₃) e óxido de cálcio (CaO) são os mais predominantes nas amostras, e encontramos teores significativos (> 1%) de dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de magnésio (MgO) nos gessos de Loulé e Soure. É importante referir que há maiores teores de óxidos e estrôncio (Sr) nas frações < 63 µm que nas amostras totais, exceto os teores de SO₃ e CaO no gesso de Soure. Maiores teores de SiO₂ nos gessos de Loulé (> 3%) e Soure (> 6%) justificam a presença de quartzo nos resultados de difração de raios X (figuras 5.6, 5.7, 5.10 e 5.11).

Tabela 5. 4. Composição química dos elementos maioritários das frações < 63 µm e total obtidas por FRX (%). Onde; LOI é a perda de massa ao rubro; * Quantidades abaixo do limite mínimo de detecção do elemento.

	FRAÇÃO < 63 µm			FRAÇÃO TOTAL		
	GL (%)	GO (%)	GS (%)	GL (%)	GO (%)	GS (%)
Na₂O	0,030	0,019	0,060	0,032	0,017	0,040
MgO	2,153	0,560	1,906	1,366	0,325	1,227
Al₂O₃	1,768	0,276	4,645	1,216	0,117	2,895
SiO₂	4,858	0,683	10,034	3,049	0,269	6,316
P₂O₅	0,016	0*	0,039	0,013	0*	0,024
SO₃	44,282	46,984	36,872	41,901	44,571	39,546
K₂O	0,264	0,064	0,793	0,147	0,018	0,504
CaO	32,165	35,206	25,866	29,644	32,729	27,623
TiO₂	0,084	0*	0,139	0,049	0*	0,107
MnO	0,010	0*	0,012	0*	0*	0*
Fe₂O₃	0,559	0,096	1,213	0,274	0,041	0,820
Sr	0,068	0,200	0,097	0,043	0,091	0,078
LOI	13,740	15,870	18,310	22,260	21,810	20,790

Os resultados obtidos caracterizam a presença dominante de SO₃ e CaO. O percentual resultante de compostos presentes, 2 – 19%, pode ser atribuído à presença de impurezas que estão dentro do limite aceitável de impurezas que, segundo a literatura, não devem ultrapassar 15%, exceto a fração < 63 µm do gesso de Soure.

A análise química teórica do gesso puro é a seguinte: 32,5% CaO, 20,9% H₂O e 46,6% SO₃. De acordo com a análise química efetuada (tabela 5.4), os gessos de Óbidos e Loulé estão dotados de uma pureza mais elevada do que o gesso de Soure, pelo elevado teor de sulfatos (CaSO₄). Os valores apresentados mostram um excesso de SO₃, deficit em CaO possivelmente deficit em H₂O, confirmadas pela perda de massa ao rubro (LOI) no gesso de Loulé e com certas duvidas no gesso de Óbidos e Soure. A presença de quartzo (sílica) e filossilicatos podem ser os responsáveis pelo excesso em SO₃ e o teor demasiado baixo de CaO (e possivelmente H₂O) associado ainda à evolução geológica do próprio depósito.

Sabendo que o gesso é composto basicamente por sulfato (SO₃) e óxido de cálcio (CaO), antes de analisar os contaminantes do gesso dentro dos limites aceitáveis, devemos avaliar sobretudo sua aplicação. Por exemplo, o teor mínimo de SO₃ exigidos atualmente pela indústria de cimento está

fixado em 35%, enquanto que ter o teor de P_2O_5 deve ser menor que 0,8%, facto que irá proporcionar um aumento do tempo de pega dos cimentos, e por consequência aos concretos com ele produzidos (Pacheco e Matias 2010). Ainda (Harben 2002: 158) refere que “*para cimento é necessário gessos com > 65% de $CaSO_4$ ($CaO + SO_3$)*”.

O óxido de ferro (Fe_2O_3) presente nas amostras de gesso, em quantidades abaixo de 1,213%, não interfere na qualidade final dos cimentos. Já o óxido de titânio (TiO_2), em baixa concentração (< 0,139%), não afeta diretamente o uso do gesso em cimento; no entanto, a indústria de cimento se preocupa com a presença desse óxido pois se associado a outros materiais pode afetar negativamente no endurecimento da pasta de cimento, diminuindo assim a resistência mecânica dos produtos à base de cimento (Canut 2006).

Pelos resultados apresentados na tabela 5.4, observa-se que os gessos estudados satisfazem os autores acima citados, isto é, apresentam teores de $CaSO_4 > 65\%$, $SO_3 > 36,872\%$, $P_2O_5 < 0,039\%$, $Fe_2O_3 < 1,213\%$ e $TiO_2 < 0,139\%$ por isso podemos inferir que se encontra dentro dos limites da indústria de cimento.

Nos gessos de Soure e Loulé encontram-se o óxido de silício (SiO_2) em quantidades significativas (5% em média), que segundo Schleier et al. (2014: 104) “*o silício é fundamental nos processos fisiológicos, e muito importante para a estruturação da pele, unhas e cabelos. Por esse motivo, vem sendo cada vez mais empregado pela indústria cosmética e farmacêutica*”.

Importa agora destacar o potencial dos gessos de Soure ($SiO_2 > 6,316\%$) e Loulé ($SiO_2 > 3,049\%$) na indústria dermocosmética. Em relação ao gesso de Óbidos, salientar que o óxido de silício (SiO_2) encontra-se em quantidades vestigiais (< 1%) o que demonstra certas limitações para essa aplicação.

A tabela 5.5 (a seguir) estão representados os elementos minoritários dos gessos estudados que apresentam certo interesse na indústria farmacêutica (cosmética) e em argamassas. Referir que as quantidades de certos elementos foram determinadas a partir dos seus óxidos, apresentados na tabela acima (tabela 5.4).

Tabela 5. 5. Composição química de elementos minoritários nas frações < 63 µm e total obtidas por FRX. Onde:
* Quantidades abaixo do limite mínimo para o elemento.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	FRAÇÃO < 63 µm			FRAÇÃO TOTAL		
	GL (ppm)	GO (ppm)	GS (ppm)	GL (ppm)	GO (ppm)	GS (ppm)
As	< 4,4*	< 4,4*	11,7	< 4,4*	< 4,4*	8,1
Se	< 0,8*	< 0,8*	< 0,8*	< 0,8*	< 0,8*	< 0,8*
F	0*	0*	0*	0*	0*	0*
Fe	390,9	67,1	848,4	191,6	28,6	373,5
Pb	6,9	3,4	14,8	4,8	4,5	10,1
Metais pesados	25,6	11,2	32,8	17,1	6,7	35,6
Na	222,2	240	445,5	237,4	126,1	296,7
Cl	0*	80	90	70	70	100
Mg	1298,3	337,7	1149,3	823,7	195,9	739,9
K	219,1	53,1	658,3	122,0	14,9	418,3

Iremos fazer uma comparação dos valores obtidos com os valores teóricos exigidos para uso em argamassa (tabela 5.6) e em produtos farmacêuticos (tabela 5.7), representado nas tabelas a seguir.

Tabela 5. 6. Especificações exigidas no gesso para uso em argamassa. Adaptado de Harben (2002: 158).

	QUANTIDADES
CaSO ₄ .2H ₂ O	> 85 % mas os produtores preferem 94-95%
Na	75 - 250 ppm
Mg	50 - 250 ppm
K	< 75 ppm
Cl	< 100 ppm
Água livre	10 -15 ppm

Tabela 5. 7. Especificações típicas exigidas para o gesso utilizado para fins farmacêuticos. Adaptado de Harben (2002: 158).

	QUANTIDADES
CaSO ₄ .2H ₂ O	> 96,75 %
As	< 3 ppm
Se	< 30 ppm
F	< 30 ppm
Fe	< 100 ppm
Pb	< 10 ppm
Metais pesados	< 10 ppm

Os dados apresentados nas tabelas 5.5 e 5.6 são relativas às especificações teóricas exigidas para a argamassa e os resultados práticos obtidos no presente trabalho, respetivamente. Assim, todos gessos apresentam teores de Cl recomendados, mas o gesso de Soure apresenta valores de Na, K e Mg acima dos valores de recomendados. O gesso de Loulé apresenta valores de K e Mg acima dos valores recomendados. Quanto ao gesso de Óbidos, apresenta todos valores dentro das especificações para uso em argamassa.

Sabendo que a composição química teórica do gesso para argamassa é: CaO > 38%; SO₃ > 55% e água combinada 4,2 – 6,2%. A partir dos resultados da tabela 5.4, observa-se um défice de teores de CaO (25,866 – 35,206%) e de SO₃ (36,872 – 46,984). O gesso de Óbidos apresentou resultados um pouco abaixo dos valores recomendados. Assim chegamos a conclusão de que o gesso de Óbidos é o mais indicado para uso em argamassa, enquanto que os gessos de Loulé e Óbidos carecem de beneficiamento para uso em argamassa.

A partir dos resultados apresentados nas tabelas 5.5 e 5.7 (acima) destacar excesso de As, Pb e o metal pesados (em maiores quantidades, o Cr), tanto na fração < 63 µm, como na amostra total do gesso de Soure (GS), em relação aos valores exigidos pela indústria farmacêutica. Enquanto que os gessos de Loulé (GL) e Óbidos (GO) apresentam valores dentro dos limites exigidos (exceto o Fe e metais pesados no gesso de Loulé), o que leva a inferir que são mais adequados para produtos desmocosméticos.

5.4.2. Análise mineralógica por difração de raios – X

Foi feita a análise por DRX das amostras totais e fração < 63 µm com finalidade de identificar com precisão a presença de diferentes minerais no gesso (figuras 5.8 – 5.13). Pode-se observar através dos difratogramas que todas as amostras analisadas se caracterizam pela presença de fases cristalinas, originando assim, picos bem definidos dos minerais presentes.

Gesso de Loulé

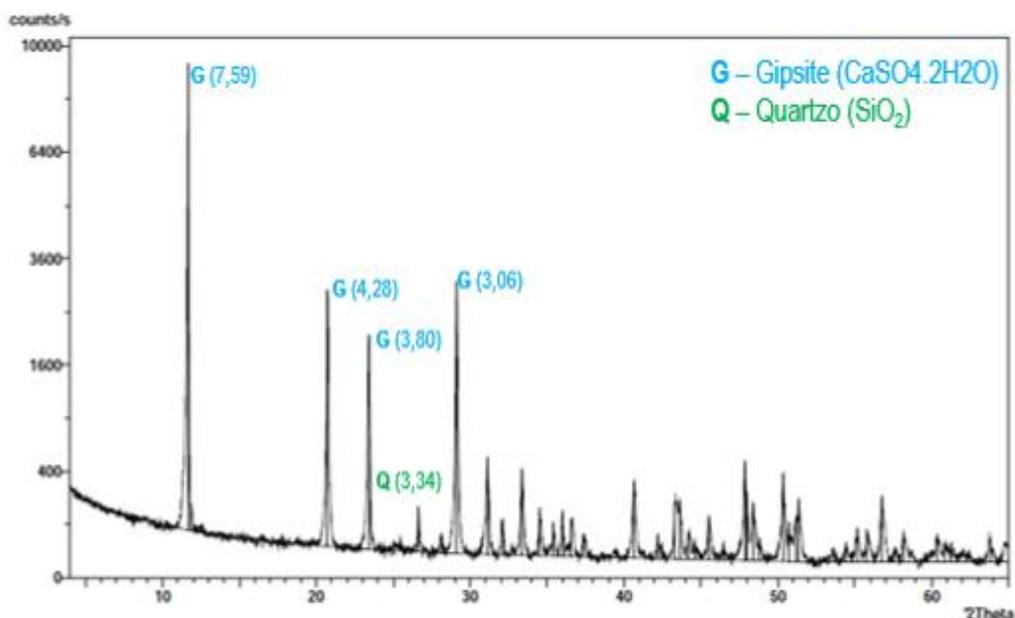


Figura 5. 6. Difratograma de raio – X da fração < 63 µm da amostra do gesso de Loulé.

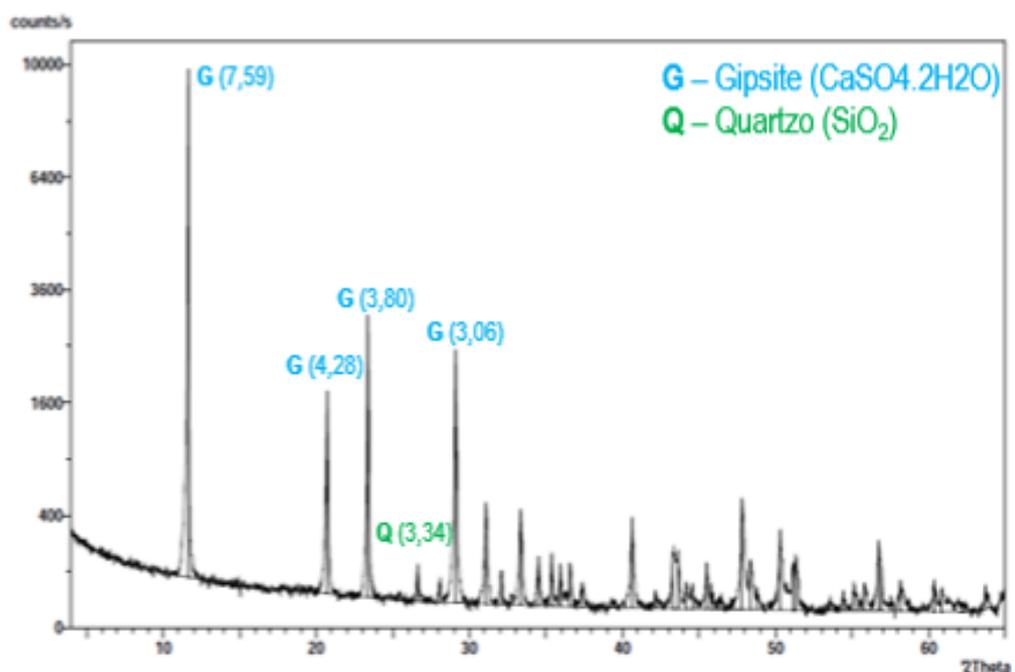


Figura 5. 7. Difratograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Loulé.

Gesso de Óbidos

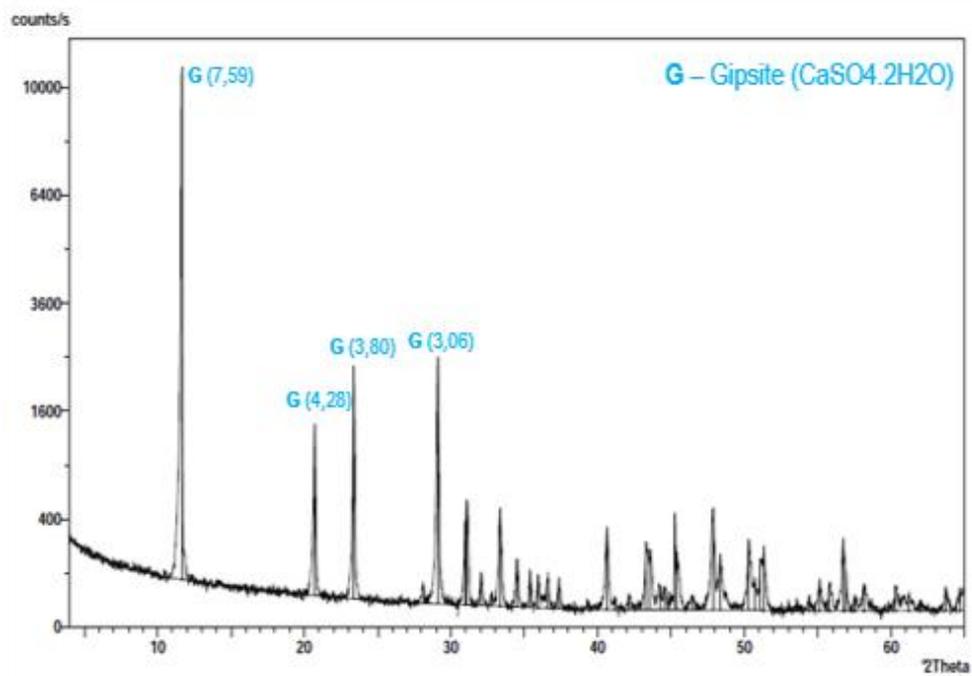


Figura 5. 8. Difratoograma de raio – X da fração $< 63 \mu\text{m}</math> da amostra do gesso de Óbidos.$

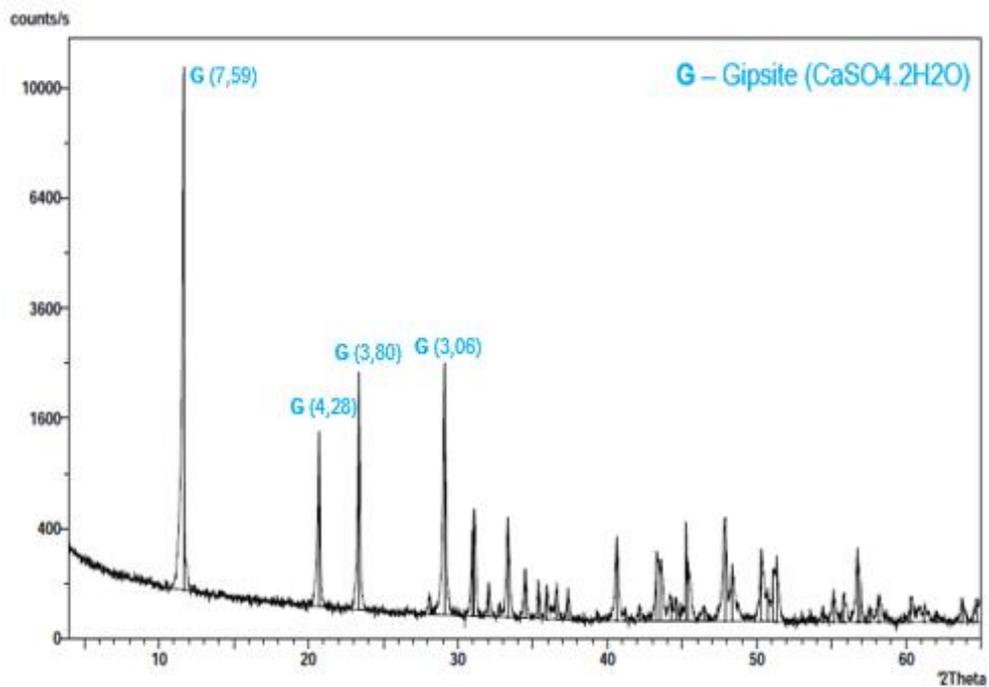


Figura 5. 9. Difratoograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Óbidos.

Gesso de Soure

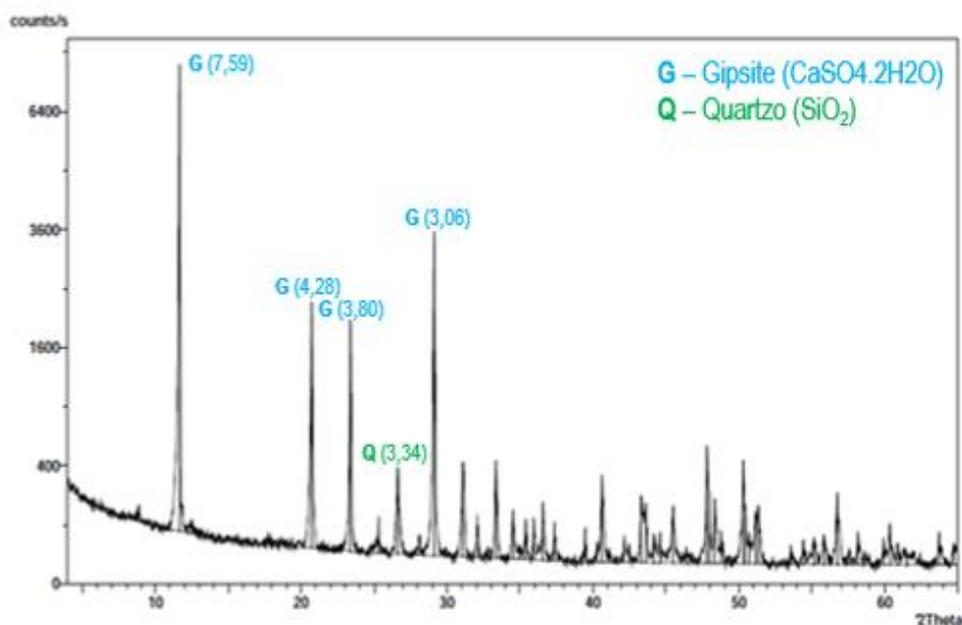


Figura 5. 10. Difratoograma de raio – X da fração <math>< 63 \mu\text{m}</math> da amostra do gesso de Soure.

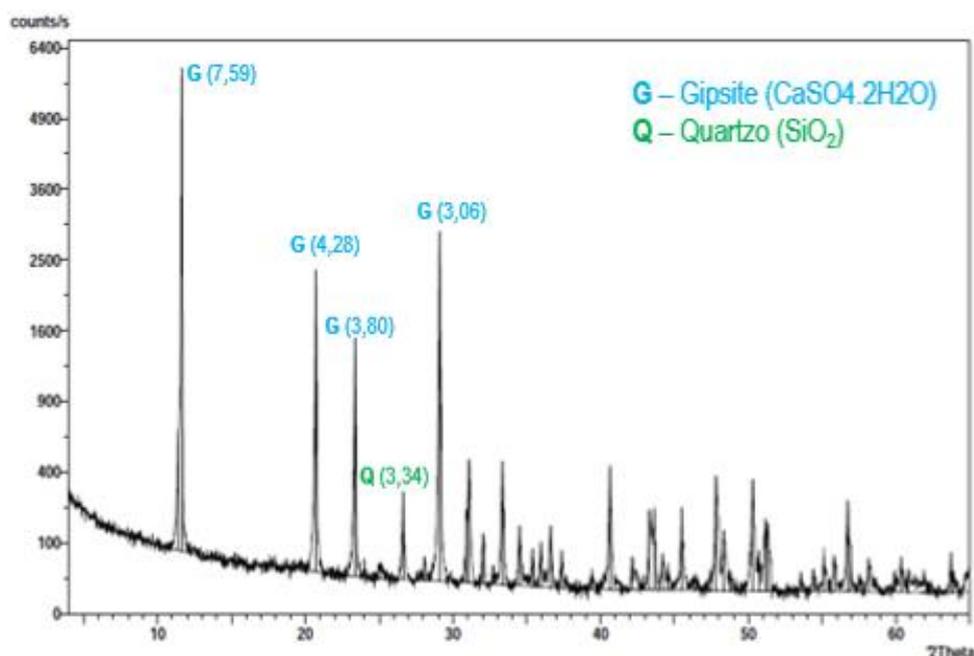


Figura 5. 11. Difratoograma de raio – X da fração total da amostra do gesso de Soure.

Observando-se os difratogramas é possível identificar as fases cristalinas características de gipsite (sulfato de cálcio bihidratado) com grande predominância, isso demonstra que as amostras apresentam valores elevados de pureza e bem cristalizado. A única impureza que se observa é o quartzo, com quantidades significativas no gesso de Loulé e Soure (maior impureza), quanto ao gesso de Óbidos, o Quartzo está praticamente ausente, ou seja, pode estar presente em quantidade vestigial e menor na

amostra total. As duas fases mineralógicas presentes nos gipsitos (gipsite e quartzo) em estudo foram confirmadas por Figueiredo 1999, Campos 2002 e em Velho e Campos 2006.

Essa impureza é baseada a partir da identificação do seu pico de maior intensidade ($d=3,34460$), que não se enquadra a nenhum dos picos apresentados pela gipsite. O Quartzo presente nas amostras deve ser fino, pois verifica-se um pequeno incremento nas amostras $< 63 \mu\text{m}$. Segundo Figueiredo (1999: 55) “*esta espécie de quartzo aparecem no gesso como contaminante sendo a sua presença prejudicial no desempenho em serviço deste material*”.

Assim sendo, as amostras com maiores quantidades de quartzo (Soure e Loulé) terão algumas propriedades e/ou características deslocadas dos limites recomendados para diversas aplicações típicas como em dermocosméticos

O facto de nenhum dos gessos estudados formar picos referentes aos óxidos presentes confirmados na análise química por FRX demonstram que esses elementos estão presentes nas amostras como materiais amorfos, resultado confirmado por (Costa 2013).

5.5. ENSAIOS TECNOLÓGICOS

5.5.1. Superfície específica pelo método BET

Para a determinação da superfície específica, da área superficial dos poros, do volume total de poros e do diâmetro médio de poros das amostras de gesso, foi utilizada a adsorção e dessorção física pelo método BET, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5. 8. Resultados de área superficial e porosidade das amostras de gesso

	GL	GO	GS
Área de superfície do ponto único em $p/p^{\circ} = 0,204100266$ (m^2/g)	20.6954	16.9095	21.9533
Área superficial (BET) (m^2/g)	20.9350	17.0997	22.1746
Área de superfície externa t-Plot (m^2/g)	28.0390	21.9764	30.9341
Área superficial de poros cumulativo (adsorção BJH) (m^2/g)	23.032	19.197	25.564
Área superficial de poros cumulativo (dessorção BJH) (m^2/g)	26.0384	21.6108	28.6557
Volume de poros cumulativo (adsorção BJH) (cm^3/g)	0.038250	0.034797	0.041317
Volume de poros cumulativo (dessorção BJH) (cm^3/g)	0.039197	0.035780	0.042451
Diâmetro médio de poro (adsorção BJH) (Å)	66.428	72.507	64.649
Diâmetro médio de poro (dessorção BJH) (Å)	60.215	66.227	59.257

A maior finura da granulometria do gesso de Loulé e Soure (Figura 5.1) possibilitaria a previsão de uma moderada elevação na área superficial específica de suas partículas em relação ao gesso de Óbitos. A diferença entre a área medida pode ser atribuída parcialmente ao facto que o gesso de Óbitos possui quantidades significativa de anidrite, provavelmente de menor área superficial, não se excluindo mudanças na forma e tamanho dos cristais. A maior área superficial dos gessos de Loulé e Óbitos é explicada pela finura e pela forma cristalina, confirmados por (Nita et al. 2004).

A partir da tabela 5.8 pode-se observar que a área superficial e volume de poros cumulativo é maior para o gesso Soure e menor no gesso de Óbitos. Situação inversa observa-se quanto ao diâmetro médio de poros. A área específica está intrinsecamente relacionada com a resistência mecânica de forma inversa, face a isso, podemos dizer que o gesso de Óbitos possui uma maior resistência e o gesso Soure possuem uma menor resistência mecânica (Melo 2012). Quanto ao gesso de Loulé, possui valores entre o gesso de Óbitos e Soure, por isso, as propriedades também estão entre os dois gessos.

A tabela 5.8 fornece outros dados de grande relevância, tais como: área, volume e diâmetro porosidade. O que pode se observar é que para melhorar o resultado nos ensaios, tanto a porosidade quanto a densidade devem ser variadas, isto é, a absorção será maior em materiais cuja densidade é elevada do que materiais com densidades baixas. O mesmo para a porosidade, quanto mais poroso o material, mais ele irá absorver, uma vez que a onda sonora penetra nos poros. Porém se o material tem a superfície lisa, ocorre a reflexão e não absorção (Severo Ribeiro 2011). Neste caso, deve-se levar em conta que os poros reduzem a área da secção reta através da qual a carga é aplicada, e atuam também como concentradores de tensão.

Assim sendo, quanto maior a superfície específica, maior a área de reação, mais rápida a dissolução e menor o período de indução do material conseqüentemente, mais rápido o início de presa do material (Pinheiro 2011). Em função do ora exposto, implica dizer que o gesso de Óbitos é o mais indicado para uso na produção de cimento e em argamassas.

5.5.2. Absorção de óleo de linhaça

Os resultados obtidos no ensaio de absorção de óleo de linhaça representados em mililitros por 100 g da amostra de gesso e em percentagem do peso (gramas de óleo por 100 g de gesso), encontram-se no gráfico 5.5 (a seguir).

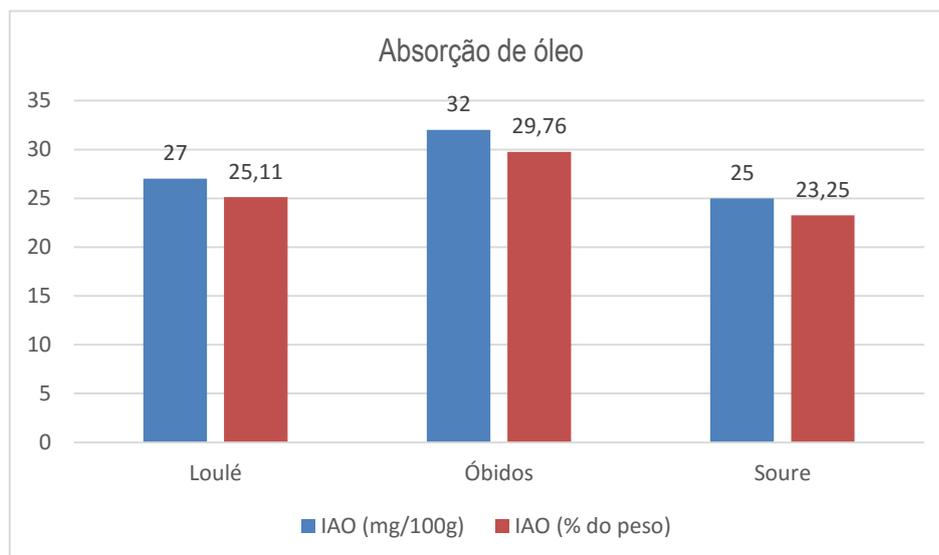


Figura 5. 12. Resultados de absorção de óleo de linhaça.

Observando o gráfico 5.5, verifica-se uma diferença entre os valores de absorção de óleo de linhaça nas três amostras estudadas. O gesso de Óbidos apresenta maiores valores de absorção de óleo (32 mg/100g), o que indica uma maior pureza do gesso. O valor recomendado internacionalmente (tabela 3.4) é de 33 mg/100g. Quanto aos gessos de Loulé e Soure apresenta valores de absorção baixos (27 e 25 mg/100g, respetivamente) o que permite a sua aplicação como carga ou diluente em plástico, tintas, madeiras, têxteis e alimentos, entre outras (Velho 2005).

O quartzo presente nas amostras é o responsável por retirar aos gessos de Loulé e Soure propriedades como a de absorção de óleo de linhaça, atributo muito importante em termos de potencial de aplicações (Moura et al. 2015).

Apesar da presença do quartzo nas amostras, o resultado obtido a partir do ensaio de absorção de óleo de linhaça para a amostra de gesso de Óbidos é promissor do que os resultados obtidos até hoje, isto é, são favoráveis e mais próximos aos requisitos para aplicações típicas do gesso, especificamente na indústria farmacêutica (dermocosméticos).

5.5.3. Análise por texturómetro

A textura foi avaliada a partir dos perfis obtidos por um texturómetro, tendo sido determinado os parâmetros adesividade e firmeza nas três amostras que foram significativamente diferentes.

A textura das pastas, que inclui a firmeza e adesividade, é geralmente reconhecida como um dos parâmetros mais importantes na avaliação da qualidade das pastas para preparação dermocosmética. A elevada qualidade das pastas pode ser definida como resultado de elevada absorção de água, baixa

perda de sólidos durante a calcinação (ou cozedura) e boa textura, que inclui elevada firmeza e baixa adesividade (Bruneel et al. 2010).

Os valores da textura (adesividade e firmeza) de máscara de gesso, realizado numa mistura de 73% de gesso e 27% de veículo hidroglicérico (2: 1), estão na tabela a seguir (Tabela 5.9)

Tabela 5. 9. Variação da adesividade e firmeza dos três gessos em estudo em função do tempo.

	Fmáx (N)	A (-) (N.mm)	Fmáx (N)	A (-) (N.mm)	Fmáx (N)	A (-) (N.mm)	Variação
	4 dias	4 dias	8 dias	8 dias	12 dias	12 dias	
GO	0,553	-0,258	14,813	-0,823	33,05	-1,45	32,501
GL	0,315	-0,373	0,532	-0,552	0,611	-0,54	0,296
GS	0,255	-0,338	0,372	-0,414	0,43	-0,51	0,175

Na figura 5.12 estão apresentados os valores relativos ao parâmetro de adesividade obtidos a partir do método de TPA, realizado na fração < 63 µm num período de 4 à 12 dias, como forma de obter maior informações sobre a estabilidade das amostras. Verifica-se em todas as amostras, um “aumento” quase linear na adesividade nas três amostras, com maior declive no GO e grosseiramente estáveis nos GL e GS.

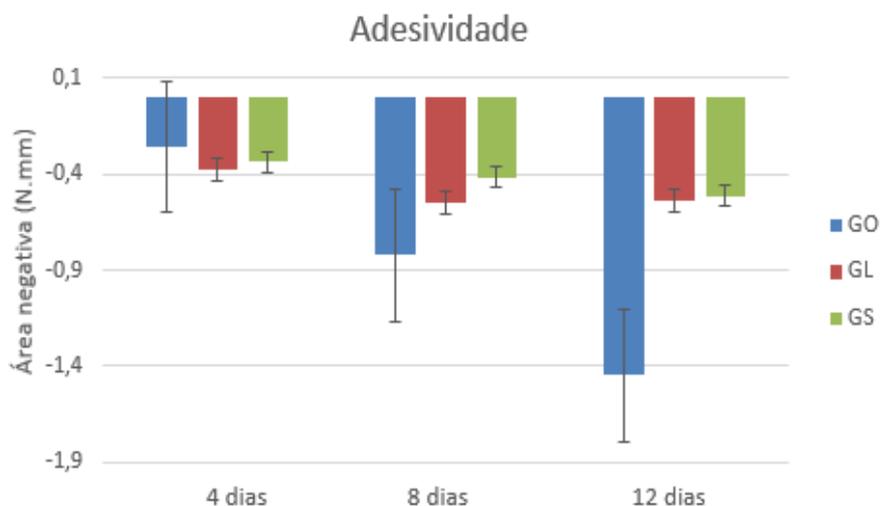


Figura 5. 13. Variação da adesividade (N.mm) das três amostras de gessos em estudo em função do tempo.

Nas figuras 5.13 e 5.14 estão representadas, graficamente os valores relativos ao parâmetro firmeza (Força máxima vs tempo). Verifica-se um aumento quase linear do parâmetro firmeza em função do tempo de armazenamento (4, 8 e 12 dias) nas três amostras, com maior variação no GO, apesar dos valores do desvio padrão não serem desprezáveis.

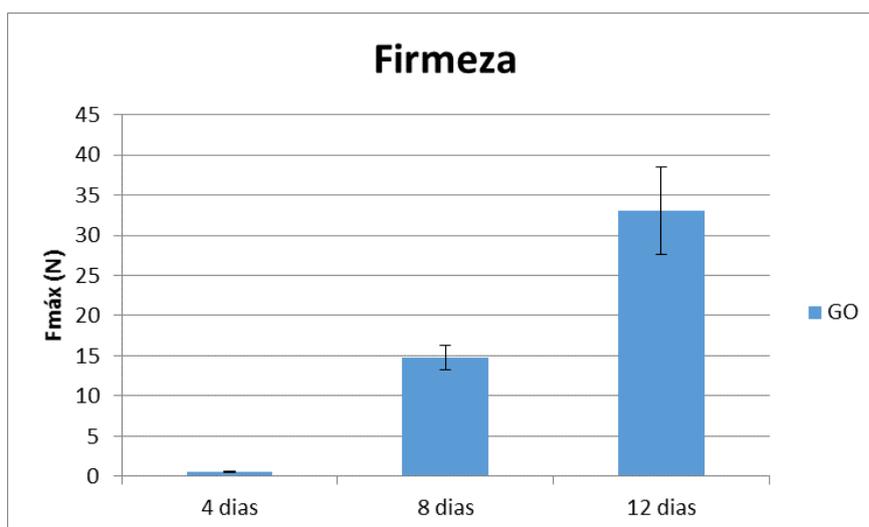


Figura 5. 14. Variação da Firmeza (N) do gesso de Óbidos – GO em função do tempo de armazenamento.

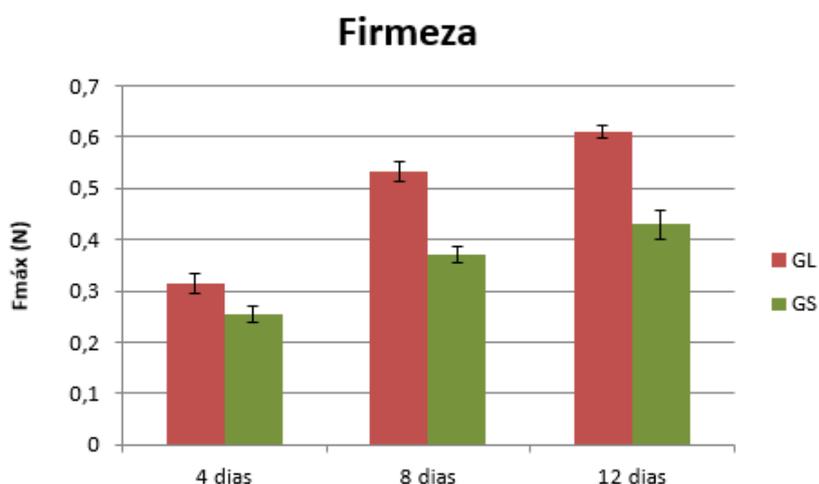


Figura 5. 15. Variação da Firmeza dos gessos de Loulé - GL e de Soure – GS em função do tempo de armazenamento.

A partir dos resultados podemos afirmar que todas as amostras de gesso têm pouca capacidade de absorver água ou misturas de água com glicerina.

Analisando a firmeza (Fmáx) verificou-se que no período de 8 dias, o gesso de Óbidos registou um aumento de 59,7 vezes, este aumento foi mais acentuado entre o 4º e 8º dia. Enquanto que os gessos de Loulé e Soure, registraram 1,9 e 1,7 vezes, respetivamente.

Para os gessos, a temperatura de calcinação (ou cozedura) constitui um fator importante na avaliação da firmeza das pastas. (Bruneel et al. 2010) indicam que quanto mais alto ser a temperatura de calcinação (ou cozedura), contribui para a diminuição da firmeza. Os gessos estudados estavam hidratados, o que pode justificar os baixos valores de firmeza e pouca capacidade de absorção de água ou mistura de água com glicerina.

Quanto a adesividade (área negativa), verificou-se que no 12º dia, o gesso de Óbidos apresentou valores de 5,6 vezes maiores que no 4º dia, com aumento quase linear. Enquanto que os gessos de Loulé e Soure, registraram 1,4 e 1,6 vezes, respetivamente, verificando-se certo equilíbrio entre os 8º e 12º dias, onde no gesso de Loulé regista-se uma ligeira diminuição da adesividade.

Dados da tabela 5.9, mostram certa relação de proporcionalidade entre a adesividade e a firmeza quanto ao valor absoluto das grandezas, isto é, quando os valores de firmeza aumentavam nas amostras, “aumentavam” também a adesividade numa outra proporção, no igual período de tempo.

A adesividade e a firmeza são parâmetros relacionados com a aderência das amostras noutras superfícies e a resistência interna do material, respetivamente. Comparando os resultados dos gráficos 5.12 com os resultados de (Guiné et al. 2010) podemos inferir que os gessos de Soure e Loulé não apresentam adesividade mensurável, dados que os valores apresentados nos 3 dias de armazenamento (4º, 8º e 12º dia) são próximos de zero.

Todas as amostras aumentaram significativamente os respetivos valores de firmeza e de adesividade 12 dias após a preparação devido ao facto de terem apresentado uma notória separação de fases. Os resultados obtidos, tanto para a firmeza do gesso de Óbidos, quanto para a adesividade, apresentam valores que enquadram nas faixas aceites para aplicação cutânea, o que servem como indicador do seu potencial para utilização como máscara de tratamento para peles.

5.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA

Foi realizada uma análise de correlação entre todos os parâmetros físico-químicos e tecnológicos para a amostra < 63 µm (tabela 5.10) e parâmetros químicos na amostra total (tabela 5.11), de modo a identificar qualquer relação com significado estatístico entre os diversos parâmetros estudados. A ferramenta estatística utilizada foi o coeficiente de correlação de Pearson, r . No entanto, existem limitações na utilização da correlação de *Pearson*, pelo facto da correlação apenas indicar se existe ou não uma relação linear entre as variáveis em estudo ou de existirem variáveis independentes que também podem ser variáveis dependentes. Este teste foi utilizado para se poder analisar o que influencia o quê, porém, a correlação não indica causalidade só covariância.

Na matriz de correlação (Tabela 5.10) pode observar-se que o parâmetro que apresenta o maior número de relações significativas ($r > 0,50$, em valor absoluto) são: Abrasividade (Abras), e Superfície específica (SE) (com 5 relações significativas estabelecidas) e Índice de plasticidade (IP), Adesividade

(Adesiv), Firmeza, Absorção de óleo de linhaça (AOL) e tempo de arrefecimento (TA) (com 2 relações estabelecidas com uma significante).

Quanto aos parâmetros químicos Ca_2O , MgO , Al_2O_3 , SO_3 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 e Cl (com 9 relações estabelecidas com duas ou três significante de nível 0,05 e 0,01, respetivamente), os parâmetros Sr e SiO_2 (com 2 e 6 relações estabelecidas com duas ou três significante de nível 0,05 e 0,01, respetivamente).

Tabela 5. 10. Correlações entre os parâmetros físico-químicos estudados. A parte vermelha simboliza a correlação entre parâmetros químicos e a verde, parâmetros físicos e tecnológicos. Onde: *. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

CORRELAÇÕES – FRAÇÃO < 63 µm																					
	Abras	IP	SE	Adesiv	Firmeza	AOL	TA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Sr	Cl	LOI
Abras	1																				
IP	0,851	1																			
SE	0,945	0,976	1																		
Adesiv	0,412	0,829	0,688	1																	
Firmeza	-0,99	-0,901	-0,974	-0,504	1																
AOL	-0,93	-0,985	-,999*	-0,721	0,962	1															
TA	0,908	0,993	0,995	0,756	-0,946	-,999*	1														
Na ₂ O	0,619	0,939	0,842	0,971	-0,697	-0,866	0,891	1													
MgO	,999*	0,828	0,930	0,374	-0,989	-0,912	0,890	0,586	1												
Al ₂ O ₃	0,692	0,968	0,890	0,943	-0,763	-0,910	0,931	0,995	0,661	1											
SiO ₂	0,775	0,991	0,939	0,895	-0,836	-0,954	0,969	0,976	0,748	0,992	1										
P ₂ O ₅	0,812	,998*	0,959	0,866	-0,868	-0,971	0,982	0,961	0,787	0,983	,998*	1									
SO ₃	-0,63	-0,945	-0,852	-0,966	0,710	0,875	-0,89	-1,00*	-0,600	-0,997	-0,980	-0,966	1								
K ₂ O	0,639	0,948	0,856	0,964	-0,715	-0,879	0,902	1,000*	0,606	,997*	0,981	0,968	-1,00**	1							
CaO	-0,68	-0,964	-0,883	-0,948	0,753	0,904	-0,93	-0,997	-0,650	-1,00**	-0,991	-0,980	0,997	-,998*	1						
TiO ₂	0,858	1,000**	0,979	0,822	-0,906	-0,987	0,994	0,935	0,835	0,965	0,990	0,997	-0,941	0,944	-0,961	1					
MnO	0,995	0,899	0,973	0,500	-1,000**	-0,961	0,945	0,693	0,990	0,760	0,834	0,866	-0,706	0,712	-0,750	0,904	1				
Fe ₂ O ₃	0,778	0,992	0,941	0,893	-0,839	-0,955	0,970	0,975	0,751	0,992	1,000**	,998*	-0,979	0,980	-0,990	0,990	0,836	1			
Sr	-0,99	-0,780	-0,897	-0,297	0,974	0,876	-0,85	-0,518	-0,997	-0,598	-0,692	-0,735	0,533	-0,54	0,586	-0,788	-0,975	-0,695	1		
Cl	-0,99	-0,767	-0,888	-0,277	0,970	0,866	-0,84	-0,500	-0,995	-0,581	-0,677	-0,721	0,516	-0,52	0,569	-0,775	-0,971	-0,680	1,000*	1	
LOI	-0,06	0,474	0,270	0,885	-0,044	-0,315	0,364	0,747	-0,101	0,679	0,584	0,534	-0,735	0,730	-0,690	0,462	0,039	0,581	0,182	0,202	1

Tabela 5. 11. Correlações entre a média da composição química da fração total. Onde: *. A correlação é significativa no nível 0,05 (bilateral); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (bilateral).

CORRELAÇÕES – FRAÇÃO TOTAL													
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Sr	LOI
Na ₂ O	1												
MgO	0,89	1											
Al ₂ O ₃	0,957	0,72	1										
SiO ₂	0,976	0,769	,997*	1									
P ₂ O ₅	0,992	0,826	0,986	1	1								
SO ₃	-0,99	-0,82	-0,99	-1	-1,000**	1							
Cl	0,766	0,39	0,92	0,89	0,841	-0,847	1						
K ₂ O	0,905	0,613	0,99	0,98	0,952	-0,955	0,967	1					
CaO	-,999*	-0,86	-0,97	-1	-,997*	0,997	-0,8	-0,93	1				
TiO ₂	0,975	0,768	,997*	1,000**	0,995	-0,996	0,889	0,977	-0,986	1			
Fe ₂ O ₃	0,92	0,641	0,994	0,98	0,962	-0,965	0,957	,999*	-0,94	0,984	1		
Sr	-0,43	-0,79	-0,14	-0,2	-0,31	0,297	0,256	0	0,375	-0,22	-0,037	1	
LOI	-0,54	-0,1	-0,76	-0,7	-0,64	0,65	-0,95	-0,85	0,584	-0,71	-0,826	-0,53	1

Considerando os valores de correlação mais elevados de todos os determinados para todos os parâmetros físico-químicos, apresentam-se apenas alguns breves comentários aos coeficientes de correlação superiores a 0,90, em valor absoluto, que na matriz em análise correspondem unicamente a relações lineares positivas ($r > 0,90$). Estas relações lineares indicam que os parâmetros correspondentes variam intimamente, e em simultâneo, na mesma direção (Ferreira 2007).

Na tabela 5.10 (a vermelho), tanto o CaO como o SO₃ (elementos maioritários no gesso) estão fortemente correlacionados entre si, mas apresentam fortes correlações lineares negativas com SiO₂, P₂O₃, Ti₂O, MnO, Fe₂O₃, Na₂O (somente com o CaO) e Al₂O₃ (somente com o SO₃).

Quanto a matriz da tabela 5.11, tanto o SO₃ como o CaO estão fortemente correlacionados entre si, e o CaO apresenta ainda uma forte correlação linear com o TiO₂. Mas ambos óxidos (SO₃ e CaO) apresentam forte correlações negativas com o MgO, Al₂O₃, Cl, Fe₂O₃, SiO₂, K₂O, MnO, TiO₂, K₂O e SiO₂. Este último parâmetro (SiO₂) apresenta uma correlação perfeitamente negativa ($r = -1$), isto é, se SiO₂ aumenta, o SO₃ e CaO sempre diminuem.

A partir das matrizes das tabelas 5.10 e 5.11, para os elementos químicos, observa-se que há forte correlação entre o CaO e SO₃, mas os dois óxidos apresentam fortes correlações lineares negativas com Fe₂O₃, SiO₂, MgO e MnO. Isso indica que o SO₃ apresenta afinidades com metais alcalinos terrosos e seus óxidos (exceto o Mg) e praticamente não se apresenta afinidades com os não metais, metais alcalinos e metais de transição.

Enquanto o CaO tem afinidades apenas com o SO₃ e Sr. Estes resultados justificam os processos de formação dos gipsitos a partir de diversos sais depositados em meio aquoso e a posterior evaporação e sobreposição de outros sedimentos (argilas gipsíferas e material orgânico) e traduz a história geológica do depósito.

A matriz da tabela 5.10 (a verde), evidencia que a abrasividade e os parâmetros índice de plasticidade, superfície específica e tempo de arrefecimento apresentam-se bem correlacionados. Em contrapartida, há uma correlação linear negativa forte entre a abrasividade e os parâmetros absorção de óleo de linhaça e firmeza (textura). Estes resultados podem-se justificar devido à forte relação que existe entre a quantidade de quartzo nas amostras e maior abrasividade, maior plasticidade, maior superfície específica, maior tempo de arrefecimento (todos estes últimos devido à baixa granulometria do quartzo e à sua associação com filossilicatos), em contrapartida, influencia no baixo índice de absorção de óleo de linhaça e baixa firmeza.

A matriz de correlação mostra também uma relação estatisticamente significativa entre a superfície específica SE e o índice de plasticidade IP ($r = 0,976$), assim como entre o índice de plasticidade IP e o tempo de arrefecimento TA ($r = 0,993$) e entre tempo de arrefecimento TA e a superfície específica SE ($r = 0,995$). Estes resultados podem-se justificar devido à forte relação que estes três parâmetros têm com o isolamento acústico, a resistência mecânica e a trabalhabilidade, propriedades fundamentais em argamassas. Também pode-se associar esses três parâmetros a aplicação em mascaras corporais/faciais e uso terapêutico onde a tempo de arrefecimento é um parâmetro importante.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões extraídas desse trabalho, em função da metodologia usada e dos objetivos que se centrava essencialmente na análise comparativa dos gessos de Loulé, Soure e Óbidos e enquadramento dos mesmos na argamassa, cimento e em dermocosméticos. Também se apresentou algumas considerações finais sobre o consumo atual do gesso em Portugal e as recomendações/sugestões com vista ao melhoramento dos trabalhos futuros.

6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao realizar estudos com gessos em argamassas, cimento e em dermocosméticos evidenciou-se a preocupação na divulgação do conhecimento sobre a qualidade do gesso nacional de modo a reduzir a dependência dos países vizinhos, caso da Espanha e Marrocos, quando se pretende materiais de maior qualidade (pureza e brancura) para aplicações diversas.

Trata-se duma pesquisa importante, que para além de estudar as aplicações “tradicionais”, optou também por estudar novas aplicações dos recursos geológicos de Portugal (gessos em particular), com vista a ampliar o conhecimento sobre as características dos gessos, a valorização do produto nacional e trazendo novas abordagens para o desenvolvimento da indústria extrativa do gipsito.

É necessário incentivar as empresas ligadas ao ramo de produção e uso/aplicação do gesso para encontrar formas alternativas para tratamento/beneficiamento do gesso nacional através da correção de alguns teores padrões exigidos, principalmente o grau de brancura e a pureza, com vista a responder a atual demanda do mercado nacional, e quiçá internacional. Para além da escolha da variedade mineralógica adequada, para certas aplicações, há uma necessidade de controlar alguns parâmetros operacionais no processo de calcinação, tais como: tipo de forno, temperatura de calcinação, tempo de cozedura, tipo e concentração de aditivos, entre outros.

É importante ressaltar que, no uso do gesso para fins farmacêuticos, terapêuticos e em cosméticos (dermocosmético) são recomendáveis vários testes, nomeadamente os que foram realizados nesse trabalho, como outros que deixaremos nas recomendações da presente pesquisa, para que se possa analisar e tratar, de modo a ser usado para o fim a que se destina.

Com a presente investigação, espera-se ter contribuído para o aprofundamento dos conhecimentos sobre alguns aspetos geológicos e mineralógicos dos gessos de Portugal, principalmente, das bacias estudadas (Loulé, Óbidos e Soure), assim como apresentou-se de forma detalhada, as especificações do gesso exigido nas indústrias de cimento, na argamassa e em dermocosméticos.

6.2. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que os gessos nacionais podem ser usados na argamassa e na indústria de cimento, e alguns na indústria de cosmético. A partir dos objetivos definidos, pela análise dos resultados das amostras testadas e as condições das nossas experiências, podemos retirar as seguintes conclusões:

- Granulometricamente, as amostras são medianamente finas, mas apresentam rendimentos baixos em relação as especificações típicas de gesso, segundo Velho (2005: 323).
- Relativamente a abrasividade, a fração < 63 μm apresenta menor índice de abrasividade que a fração total; a abrasividade tende a aumentar com o aumento de detritos do quartzo nas amostras.
- As amostras em pastas possuem valores baixos do limite de consistência, traduzido pelo baixo a médio índice de plasticidade, exceto no gesso de Óbidos que é praticamente inelástico.
- A análise mineralógica permitiu constatar que os três gessos estudados possuem composição mineralógica idêntica, revelando presença de gipsite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), sendo esta última fase a principal impureza; não tendo sido possível realizar uma análise quantitativa em cada uma das amostras, mas é possível garantir que os materiais estudados são gesso de média e alta pureza.
- Quimicamente, as amostras apresentam valores próximos às amostras de referência (teóricos), no entanto, apresentam elevados teores de SiO_2 devido a presença de quartzo, e teores de MgO e Al_2O_3 associado a filossilicatos.
 - Os resultados obtidos indicam que os teores mínimos e máximos de SO_3 dos gessos estudados, nas frações totais e < 63 μm são respetivamente 36,872% e 46,984 %, ambos valores superiores ao mínimo exigido atualmente (35%) na indústria de cimento e em argamassa (Pacheco e Matias 2010); permite-nos concluir que todos os gessos podem ser usados na indústria de cimento e na argamassa.
 - Salientar que somente o gesso de Soure não apresenta propriedades dentro das especificações exigidas do gesso para produtos dermocosméticos, segundo (Harben 2002).
- Devido a sua elevada área de superfície específica, os gessos em estudo podem atuar como agente emulsivo em preparação dermocosmética; quanto maior for a área específica, maior será o coeficiente de isolamento acústico, mais lento será o início de pega instantânea e uma baixa resistência mecânica. São propriedades essenciais em cimentos e argamassas.

- As amostras apresentam boa capacidade de absorção de óleo de linhaça, absorção de água ou mistura de água e glicerina, sendo maior no gesso de Óbidos; os valores da absorção de óleo de linhaça obtidos são próximos aos valores exigidos nos produtos farmacêutica (dermocosméticos); a capacidade de absorção de óleo de linhaça tende a diminuir com o aumento do teor de quartzo.
- As propriedades de textura do gesso variam (aumentam) em função do tempo; gesso de Óbidos apresenta valores de parâmetros de textura espectral, atendendo que os gessos se encontravam mais desidratados, e, portanto, com menos quantidades de água.
- Ambas amostras não cumprem os requisitos para fins terapêuticos visto não mantêm a temperatura de 30 °C, o tempo necessário para uma sessão de tratamento (30 minutos); mas o baixo tempo de arrefecimento confere ao gesso excelentes propriedades isolantes (térmico) e importante para argamassa.
- A presença de maior quantidade de quartzo no gesso de Soure é responsável por maior superfície específica, maior abrasividade e baixo poder de absorver óleo de linhaça; no entanto, esta possui vantagens que dependendo do tipo de utilização pode ser mais vantajoso o seu uso, nomeadamente, o facto da sua pasta possuir boa plasticidade, maior tempo de arrefecimento, entre outras.

Em suma, com base nos resultados obtidos, foi comprovado que o gesso de Óbidos (o mais branco) é o de maior pureza. Destaca-se então que todas as variedades de gesso (ou gipsito) estudados neste trabalho apresentam características físicas e químicas básicas para diversas aplicações e são considerados adequados para a uso em argamassas e na indústria de cimento. Mas o gesso de Óbidos pode ser usado ainda na indústria de dermocosméticos.

6.3. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estando consciente que as investigações científicas nunca têm um fim, entende-se que este trabalho não se encontra finalizado. Neste item pretende-se expor ou apresentar algumas sugestões e recomendações para trabalhos futuros que são considerados importantes para o enriquecimento do presente trabalho.

Dentro das sugestões e recomendações para trabalhos futuros no enquadramento de gessos em função das suas propriedades físico-químicas, reológicas e mineralógicas, pode-se citar:

- Coleta de maior número de amostras, se possível em sondagem para obter amostras frescas e do mesmo nível estratigráfico para estudo da variação das propriedades do gesso com a profundidade.
- Realizar outras caracterizações do gesso, tais como: a densidade, a viscosidade, a cor, a análise térmica diferencial (ATD), o tempo de pega, a resistência mecânica, a flexão e a compressão, o coeficiente de dilatação na hidratação, a dureza superficial e ensaios destrutivos como resistência a corte e tração simples com vista a obter informações gerais sobre os gessos em estudo.
- Estudar e caracterizar a mistura de dois ou mais gessos e/ou os escombros, com propriedades mineralógicas diferentes, como forma de obter novas composições à base de gesso que respondam as propriedades exigidas no mercado e/ou diminuição de escombros nas minas.
- Para futuras pesquisas, a nível de doutorado, pretendemos aprofundar os estudos relativos a propriedades físicas, químicas, reológicas e mineralógicas do gesso de Moçambique e Portugal, identificando, dentro de cada tipo, seus enquadramentos em diversas áreas de aplicação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, C.A. da C., 1985. *Hidrogeologia do Algarve Central*. Universidade de Lisboa. Available at: <http://www.lneg.pt/download/3273/tese.pdf> [Accessed April 10, 2016].
- Alves, W.F., 2013. *Caracterização da paligorskite de Figueiró do Campo*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://ria.ua.pt/handle/10773/12882> [Accessed May 26, 2016].
- ANCCT, A.N. para C.C. e T., 2012. *Ficha de caracterização da amostra*, Soure. Available at: http://www.cienciaviva.pt/img/upload/EscolasMartinhoArias_Amostra.pdf [Accessed May 2, 2016].
- Azerêdo, A. et al., 2006. Estudo geológico e geomorfológica da região de Óbidos. In M. A. Martins-Loução, ed. *Estudo do património biológico e análise geológica e geomorfológica da região de Óbidos*. Lisboa, pp. 4–48.
- Baltar, C.A.M., Bastos, F. de F. & Luz, A.B. da, 2005. Gipsita. In A. B. da Luz & F. A. F. Lins, eds. *Rochas e minerais industriais - CETEM*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, pp. 449–470.
- Barata, C., Cruz, A.J. & Rocha, F.T., 2011. Sobre os materiais utilizados na talha da época barroca do noroeste de Portugal - primeiros resultados. In *I Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*. Porto: FTC, pp. 40–50.
- Bourne, M.C., 2002. *Food texture and viscosity: concept and measurement* 2nd ed., New York: Elsevier Science & Technology Books.
- Bruneel, C. et al., 2010. The impact of the protein network on the pasting and cooking properties of dry pasta products. *Food Chemistry*, 120(2), pp.371–378. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814609011297>.
- Callapez, P. & Soares Pinto, J., 2003. História natural das regiões de Montemor-o-Velho e Figueira da Foz: Estratigrafia, Paleontologia e Arqueologia. In *XXIII Curso de actualização de Professores de Geociências*. Coimbra: Associação Portuguesa de Geólogos, pp. 3–7.
- Campos, C.M.D., 2002. *Caracterização, potencialidades e avaliação do gesso do depósito de S. José do Pinheiro (Soure, Portugal)*. Universidade de Aveiro.
- Canut, M.M.C., 2006. *Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção*. Universidade Federal de Minas Gerais. Available at: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/ISMS-6X6R77> [Accessed April 8, 2016].
- Costa, J.E.B., 2013. *Análise comparativa entre as propriedades do gesso obtido de rejeito da produção*

- de sal e gessos comerciais*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Available at: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12829> [Accessed April 9, 2016].
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J., 2014. Minerais não silicatados. In *Minerais constituintes das rochas: Uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, pp. 628–632.
- Dias, J.M.A., Monteiro, J.H. & Gaspar, L.C., 1980. Potencialidades em cascalhos e areias da plataforma continental Portuguesa. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, pp.227–240. Available at: http://w3.ualg.pt/~jldias/JAD/papers/RN/80_ComSGP_inertes.pdf [Accessed April 10, 2016].
- Facão, S.M., 2009. *Caracterização e avaliação de recursos e património geológico do Concelho de Mira*. Universidade de Aveiro.
- Fernandes, A.R. da G.B.B., 2009. *Controlo estrutural e evolução tectónica dos diapiros salíferos na Bacia Lusitânica*. Universidade de Lisboa.
- Ferreira, E. de M. & Cruvinel, K.A. da S., 2014. Utilização do gesso de entulho na produção de cimento. *Enciclopédia Biosfera: Centro científico conhecer*, 10(18), pp.3783–3793.
- Ferreira, R.S. e V., 2007. *Avaliação hidroquímica e da qualidade da água na bacia do rio Cértima (Portugal)*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://ria.ua.pt/handle/10773/544>.
- Figueiredo, M.C.M.S., 1999. *Estudo da recuperação de moldes de gesso cerâmico saturado*. Universidade de Aveiro.
- Galopim de Carvalho, A.M., 2003. Bacias Sedimentares. In *Geologia Sedimentar, Volume I – Sedimentologénesis*. Lisboa: Âncora editora, pp. 381–396.
- Galopim de Carvalho, A.M., 2006. Rochas salinas ou evaporitos. In *Geologia sedimentar, volume III - Rochas sedimentares*. Âncora editora, pp. 249–269.
- Gomes, C.S.F., 2002. *Argilas, Aplicações na Indústria*, Aveiro: O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda.
- Guerreiro, N.A.L., 2014. *Redefinição e conceptualização do sistema aquífero da lagoa de Óbidos*. Universidade de Lisboa. Available at: http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/11726/1/ulfc109435_tm_Nuno_Guerreiro.pdf [Accessed April 10, 2016].
- Guiné, R., Carrilha, F. & Loureiro, A., 2010. *Influência do modo de secagem sobre a cor, a textura e a composição nutricional das peras.*, Viseu: CI&DETS. Available at: <http://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/1319> [Accessed May 10, 2016].

- Harben, P.W., 2002. Industrial minerals market profiles. In L. Taylor, ed. *The industrial minerals handybook: A guide to markets, specifications & prices*. Las Cruces: Pensord, Tram Road, Pontllanfraith, Blackwood, pp. 154–159.
- Harben, P.W. & Kuzvart, M., 1996. *Industrial minerals: A global geology*, London: Industrial Minerals Information Ltd.
- John, V.M. & Cincotto, M.A., 2007. Alternativas de gestão dos resíduos de gesso. *Reformulação da resolução CONAMA*, 307, pp.1–9. Available at: file:///C:/Users/HP/PC/Downloads/159_Alternativas para gestao dos resduos de gesso.pdf [Accessed April 9, 2016].
- Krambeck, K., 2009. *Desenvolvimento de preparações cosméticas contendo vitamina C*. Universidade do Porto.
- Kullberg, J.C. et al, 2013. A bacia Lusitana: Estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In R. Dias et al., eds. *Geologia de Portugal, volume II, Geologia Meso-cenozóica de Portugal*. Lisboa: Escolar Editora, pp. 167–319.
- Kullberg, J.C.R., 2000. *Evolução tectónica Mesozóica da bacia Lusitaniana*. Universidade Nova de Lisboa.
- Lopes, A., Matos, S. & Luís, T., 1998. Prospecto de mina da Campina de Cima. *CLONA Mineira de Sais Alcalinos, S.A.*, pp.1–5.
- Lopes, A.C., 2014. *Comparação de metodologias para delimitação de áreas estratégicas de proteção e recarga de aquíferos*. Universidade de Lisboa. Available at: <http://repositorio.ul.pt/handle/10451/11725>.
- Lopes, A.M., 2011. *Beneficiamento de materiais geológicos - Moscovite na dermocosmética*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://ria.ua.pt/bitstream/10773/8682/1/249205.pdf> [Accessed April 9, 2016].
- Lopes, S.M. de O., 2012. *Conceção e produção de placas de gesso laminado*. Instituto Politécnico de Tomar. Available at: <http://comum.rcaap.pt/bitstream/10400.26/5834/1/TFMestrado.pdf> [Accessed April 9, 2016].
- Magalhães, F.M. de Q., 1999. *Os Sedimentos da Plataforma Continental Portuguesa: Contrastes Espaciais, Perspectiva Temporal, Potencialidades Económicas*. Universidade de Lisboa. Available at: <http://www.docfoc.com/os-sedimentos-da-plataforma-continental-portuguesa-contrastes-espaciais-perspectiva> [Accessed April 15, 2016].
- Manuppella, G., 1992. *Notícia Explicativa da Carta Geológica do Algarve – Escala 1:100 000*, Lisboa:

- Serv. Geol. Portugal.
- Melo, D. de C.P. de, 2012. *Processo de calcinação da gipsita/resíduo de um forno rotativo contínuo para a produção de gesso beta reciclável*. Universidade Federal de Pernambuco. Available at: [http://www.repositorio.ufpe.br/jspui/bitstream/123456789/11783/1/TESE de Daniele de Castro.pdf](http://www.repositorio.ufpe.br/jspui/bitstream/123456789/11783/1/TESE%20de%20Daniele%20de%20Castro.pdf) [Accessed April 9, 2016].
- Metso Minerals, 2005. *Manual de Britagem/Metso Minerals* 6th ed., São Paulo: Sorocaba, SP.
- Moura, A., Velho, J.L. & Alves, W., 2015. Estudo preliminar do depósito de paligorskite de Figueiró do Campo (Soure, Portugal). *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe, Coruña*, 38(0213-4497), pp.93–106. Available at: http://www.udc.es/files/iux/almacen/articulos/cd38_art06.pdf [Accessed April 9, 2016].
- Nita, C. et al., 2004. Estudo da reciclagem do gesso de construção. In *I conferência Latino-Americana de construção sustentável - V encontro nacional de tecnologia do ambiente construído*. São Paulo: claCS 04 e ENTAC 04, pp. 1–10.
- Oliveira, H.M. de, 2015. Aglomerantes. In L. A. F. Bauer, ed. *Materiais de construção*. Rio de Janeiro: LTC Editora, pp. 25–29.
- Olson, D.W., 2002. Gypsum. In *U.S Geological Survey Minerals Yearbook*. Virginia: USGS Geology for a changing world, pp. 1–10.
- Pacheco, F. & Matias, R., 2010. Melhoramento da qualidade do gesso para cimento Portland com resíduos cálcicos de reacção. *e-Terra*, 20 - nº 23(1645-0388), pp.1–4. Available at: [file:///C:/Users/HP PC/Downloads/68-1901-1-PB \(1\).pdf](file:///C:/Users/HP%20PC/Downloads/68-1901-1-PB%20(1).pdf) [Accessed April 8, 2016].
- Pena dos Reis, R.P.B., Corrochano, A. & Bernardes, C.A., 1992. O Meso-Cenozóico da margem atlântica portuguesa. | Pedro Cunha - Academia.edu. In *Guías de las excursiones geológicas*. Salamanca: III Congr. Geol. de España y VIII Congr. Latino-Americano de Geología, pp. 115–138.
- Pinheiro, S.M.M., 2011. *Gesso reciclado: Avaliação de propriedades para uso em componentes*. Universidade Estadual de Campinas. Available at: <http://pct.capes.gov.br/teses/2011/33003017041P4/TES.PDF> [Accessed April 9, 2016].
- Raij, B. Van, 2008. Uso Do Gesso Na Agricultura - Bernardo Van Raij. *Informações agronómicas* Nº 122, pp.26–27.
- Ramos, A.M., 2008. *O pliocénico e o Plistocénico da Plataforma Litoral entre os paralelos do Cabo de Mendego e da Nazaré*. Universidade de Coimbra. Available at: [file:///C:/Users/HP PC/Downloads/DoutARamos230609.pdf](file:///C:/Users/HP%20PC/Downloads/DoutARamos230609.pdf) [Accessed April 15, 2016].

- Ramos, M.C., 2011. *Gesso na escultura contemporânea: A história e as técnicas*. Universidade de Lisboa. Available at: http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/6237/2/ULFBA_TES466.pdf [Accessed April 9, 2016].
- Rocha, R. et al., 1981. *Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha 19-C, Figueira da Foz*, Lisboa: Serv. Geol. Portugal.
- Rocha, R.B., Marques, J.F. & Soares, A.F., 1990. Les Unités lithostratigraphiques du bassin lusitanien au Nord de l'accident de Nazaré (Trias-Aalenian). *Cahiers Univ. Cathl. Lyon*, pp.121–125.
- Schleier, R. et al., 2014. Silício e cálcio – uma abordagem antroposófica. *Arte Médica Ampliada*, 34(3), pp.102–113. Available at: <http://www.abmanacional.com.br/arquivo/b5a7f787bfedac3cf77b4a2115f006b55f3f92d9-34-3-silicio-e-calcio.pdf> [Accessed June 21, 2016].
- Severo Ribeiro, A., 2011. *Estudo e otimização do processo de produção de gesso reciclado a partir de resíduos da construção civil*. Universidade Federal de Pernambuco.
- Sherman, P., 1970. *Industrial rheology, with particular reference to foods, pharmaceutical, and cosmetics*, London & New York: Academic Press.
- Silva, C.A. dos S. & Costa, J.A.R., 2013. *Ciclo da produção de Gesso - reaproveitamento do resíduo de gesso*, Belém. Available at: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgIIIAC/ciclo-producao-gesso#> [Accessed April 9, 2016].
- Silva, J.S.D.L., 2011. *Aplicação dermocosmética de geoprodutos*. Universidade Fernando Pessoa. Available at: http://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/2459/3/TM_16690.pdf [Accessed April 9, 2016].
- Silva, M.G. da & Silva, V.G. da, 2004. Painéis de gesso cartonado. In *Manual de Construção em aço: Painéis de Vedação*. São Paulo: Bibliografia técnica para desenvolvimento da construção de aço, pp. 51–57.
- Silva, T. de O., 2014. *Caracterização tecnológica dos Barreiros de Oliveira de Bairro*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://www.rcaap.pt/detail.jsp?id=oai:ria.ua.pt:10773/12926> [Accessed April 9, 2016].
- Soares, A.F. & Duarte, L. V., 1995. A organização da Bacia Lusitaniana. O Ciclo Trias Caloviano e o espectro das influências tectónicas e eustáticas. *Memórias e Notícias, Mus. e Lab. Min. e Geol. Faculdade de Ciências. Universidade do Porto*, 4, pp.139–142.
- Terrinha, P.A.G., 1998. *Structural Geology and Tectonic Evolution of the Algarve Basin, South Portugal*. Universidade de Londres.

- Trindade, M.J.F., 2007. *Geoquímica e mineralogia de argilas da Bacia Algarvia : transformações térmicas*. Universidade de Aveiro. Available at: <http://ria.ua.pt/handle/10773/2746> [Accessed April 15, 2016].
- Trovão, A.P.M., 2012. *Pasta de gesso com incorporação de resíduos de gesso e aditivo retardador de pega*. Universidade Federal do Espírito Santo. Available at: [http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/nometese_216_Ana Paula Milagres Trov% E3o.pdf](http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/nometese_216_Ana%20Paula%20Milagres%20Trovao.pdf) [Accessed April 28, 2016].
- Velho, J. & Campos, C., 2006. Geologia do depósito de gesso de S. José do Pinheiro (Soure). In *VII congresso nacional de geologia*. Évora, pp. 1071–1074. Available at: [file:///C:/Users/HP PC/Downloads/VIICNGVolIII079.pdf](file:///C:/Users/HP/PC/Downloads/VIICNGVolIII079.pdf) [Accessed April 8, 2016].
- Velho, J., Gomes, C. & Ramariz, C., 1998. Minerais e rochas industriais. In *Minerais industriais: Geologia, propriedades, tratamentos, aplicações. especificações, produção e mercados*. Coimbra: G.C.-Gráfica de Coimbra, Lda, pp. 229–233.
- Velho, J.L., 2011. Minerais Industriais. In A. Moura & J. L. Velho, eds. *Recursos geológicos de Portugal*. Coimbra: Palimage edições.
- Velho, J.L., 2005. Mineralogia industrial: Princípios e aplicações. In *Mineralogia industrial: Princípios e aplicações*. Lisboa: Lindel - Edições técnicas, Lda, pp. 227–234.
- Zbyszewski, G., 1959. *Étude structural de l'aire typhonique de Caldas da Rainha*, Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Zbyszewski, G. & Almeida, F.M. de, 1960. *Carta geológica de portugal na escala 1/50 000: Notícia explicativa da folha 25-D, Caldas da Rainha*, Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Zbyszewski, G. & Almeida, J.M. da C., 1964. As jazidas de gesso em Portugal. *Sapata do Vol. 1, N.º 3, do Bolentim de Minas*, pp.1–6.

7.1. NORMAS UTILIZADAS

ISO 787/5-1980 – *Determination of oil absorption value*, Part 5, General methods of test for pigments and extenders.

ISO/TS 17892-6, 2004 (E) – *Fall cone test*, Part 6, Geotechnical investigation and testing: Laboratory testing of soil.

LNEC (1969), Norma Portuguesa Definitiva NP-143. “*Determinação dos Limites de Consistência*”. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

7.2. PAGINAS DA INTERNET CONSULTADAS

Empresa Stable Micro Systems, localizada em www.stablemicrosystems.com. [Accessed May 11, 2016].

Geocaching, disponível em <https://www.geocaching.com> [Accessed December 09, 2015].

Portal da moda, localizada em <http://www.sogab.com.br/bandagenseestetica.pdf> [Accessed November 17, 2015].

Química: Muitos métodos e um resultado. Disponível em <http://www.quimicandovzp.com.br> [Accessed March 25, 2016].