

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS DE USO TERAPÊUTICO E COSMÉTICO

*Jefferson K. Torrecilha, Paulo F. de M. Gouvêa, Layla B. Soufia,
João P. M. Martins, Paulo S. C. da Silva*

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
jeffkoy@usp.br

RESUMO

O uso de argilas com finalidade medicinal e cosmética é milenar e no Brasil, poucos estudos são feitos referentes a caracterização elementar deste material. Este trabalho teve como objetivo mostrar as pesquisas realizadas no IPEN com o uso do reator IEA-R1 para caracterizar argilas de uso medicinal e cosmético avaliando sua composição, composição da matéria orgânica agregada e disponibilidade de seus elementos constituintes. Também foi realizado um estudo sobre a produção de peloide produzido artificialmente com águas minero-medicinais e do mar. Com os resultados obtidos foi possível concluir que a técnica de análise por ativação neutrônica é muito eficaz e permite resultados confiáveis sobre o material estudado.

1. INTRODUÇÃO

Peloides têm sido usados como agentes terapêuticos em muitos spas e centros termais desde os tempos antigos. O termo “peloide” é usado para se referir a diferentes tipos de sedimentos ou depósitos, cuja composição inclui principalmente silicatos (micas, argilas e feldspatos), carbonatos, sulfatos, sulfetos e quantidades variáveis de substâncias orgânicas. Quando misturados com água do mar ou águas minero-medicinal é formada uma pasta que pode ser utilizada para fins terapêuticos e/ou estéticos [1].

O tratamento com peloide é chamado de “peloterapia”. Esses tratamentos são famosos por sua eficácia em todo o mundo, comumente para a cura de inúmeras síndromes, por exemplo, doenças da pele, doenças reumáticas e articulares [2].

Para obtenção do peloide, a argila passa por um processo de maturação, durante o qual sua oleosidade característica é adquirida, devido à mistura de componentes e ao crescimento de constituintes orgânicos que surgem da atividade biológica proveniente da crescimento de micro-organismos durante a interação entre a argila e a água [3-5].

Muitos autores estudaram algumas propriedades relacionadas à adequação à terapia em argilas de várias partes do mundo, como a Itália [6-9], Portugal [10-13] e Espanha [1, 14-16]. Além disso, algumas propriedades de peloides preparados com diferentes tipos de argila, diferentes tipos de água e diferentes condições de maturação também foram estudadas [5,17-24].

Neste sentido, varias pesquisas foram realizadas no IPEN, utilizando o reator IEA-R1 para caracterização de argilas e peloides naturais e artificiais de uso medicinal e cosmético, determinando sua composição elementar, elementos potencialmente tóxicos e composição orgânica. A utilização da técnica de análise por ativação neutrônica é propícia para essas análises visto que a determinação elementar é independente da forma química com que o elemento está presente, é uma técnica não destrutiva, simples e que utiliza quantidades relativamente pequenas de amostra, com alta sensibilidade para detecção de quantidades traço, mesmo em presença de elementos em quantidade da ordem de porcentagem.

2. ESTUDOS DE ARGILAS REALIZADOS NO IPEN COM O USO DO REATOR IEA-R1

Um dos primeiros trabalhos relacionados ao estudo de argila/peloide no IPEN foi iniciado em 2012 com uma dissertação de mestrado em um peloide chamado

“Lama Negra de Peruíbe” (LNP), proveniente da cidade de Peruíbe, litoral sul do estado de São Paulo, muito utilizado em tratamentos terapêuticos, principalmente osteoartrite [25].

Sabendo que quando usadas para fins terapêuticos ou cosméticos, as argilas não estão isentas de risco à saúde, devido à possível presença de minerais perigosos para o sistema respiratório, elementos tóxicos e radionuclídeos naturais, este trabalho de mestrado teve como objetivo determinar a composição mineralógica, elementar e avaliação de como esses elementos estão dispostos na composição do peloide, visto que alguns deles podem estar disponíveis para troca, com o paciente, podendo ser absorvidos pela pele, durante o procedimento de aplicação tópica da lama. Também foi realizada uma comparação deste peloide em sua forma *in natura* (LNPI), tal qual encontrada na natureza, e depois do processo de maturação (LNPM), que consiste no tratamento da LNP com água do mar.

Durante o período de estudo, foram publicados em congresso em 2013, resultados preliminares da concentração elementar desse peloide em suas formas *in natura* e maturada, bem como a variação na concentração desses elementos após o processo de maturação. Os resultados mostraram que na LNP (Tabela 1) os elementos arsênio (As), bário (Ba), bromo (Br) e zinco (Zn) aparecem em concentração maiores, enquanto, cobalto (Co), cromo (Cr), lantânio (La) e rubídio (Rb), aparecem em concentrações menores quando comparados com peloides estudados em outras regiões do mundo. Também notou-se que há enriquecimento na concentração dos elementos arsênio (As), bromo (Br), cálcio (Ca), rubídio (Rb), selênio (Se), antimônio (Sb) e tântalo (Ta) na LNP maturada em relação a LNP *in natura* [26].

O trabalho de mestrado, concluído em 2014, mostrou, além dos resultados mencionados acima, que apenas o elemento sódio (Na) está em quantidade significativa para troca cutânea com o paciente. Este resultado indica, portanto, uma baixa probabilidade da ocorrência de absorção de elementos tóxicos pelo paciente durante o tratamento terapêutico, no qual o peloide é aplicado sobre a pele. Em 2015, foi publicado, em uma revista eletrônica, um estudo mais completo desse peloide [27]. Nele, verificou-se que os elementos cloro (Cl) e magnésio (Mg) são enriquecidos após a maturação, provavelmente devido à processos de precipitação ocorridos pela adição de água do mar e eliminação da fração não mineral, mais fina, causada pelas sucessivas trocas de água do mar, durante o processo de maturação.

Em 2015, foi publicado em congresso um estudo sobre o comportamento dos elementos terras raras (ETR), na LNP [28]. Esses elementos, em sedimentos, são

utilizados como ferramentas para estudos ambientais, devido ao seu comportamento durante os processos geoquímicos. Eles também são amplamente aceitos como rastreadores de procedência confiáveis, porque são, em grande parte, imóveis e, portanto, se comportam de maneira conservadora em processos sedimentares. A concentração do ETR, obtida por análise por ativação neutrônica nas amostras de LNP indicou que as concentrações desses elementos não apresentam diferença na lama maturada quando comparada com a *in natura*, podendo-se concluir que os ETR estão presentes na lama em minerais que não são afetados pelo processo de maturação com água do mar. Além disso, mostraram uma distribuição semelhante à encontrada no NASC (North American Shale Composite) apenas para os ETR leves (lantânio - La, cério - Ce, neodímio - Nd, samário - Sm e európio - Eu) e não para os ETR pesados (térbio - Tb, itérbio - Yb e lutécio - Lu). Esse padrão pode estar relacionado à interação da LNP com a água do mar ainda em seu depósito. O estudo da razão elementar entre os ETR indicou que a sua proveniência, nessas amostras, provavelmente se deve a incorporação de material de origem terrestres ao sedimento marinho que deu origem à lama.

Além do estudo para caracterização do peloide de Peruíbe, uma tese de doutorado realizada entre 2014 e 2018 no IPEN teve como um dos objetivos caracterizar a LNPI, LNPM e maturada posteriormente irradiada, quanto a sua composição química, radiológica e microbiológica a fim de verificar a segurança de seu uso quanto à presença de: elementos tóxicos, radioativos e micro-organismos patogênicos [29]. Os valores obtidos para a concentração dos elementos menores e traço, feita por análise por ativação neutrônica (Tabela 1), indicaram que a jazida, amostrada em 10 diferentes pontos, apresenta uma boa homogeneidade, não apresentando diferenças estatisticamente significativas. Comparando-se as duas formas estudadas da LNP, *in natura* e maturada, apenas os elementos sódio (Na), bromo (Br), cobalto (Co) e itérbio (Yb) apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Comparada a outros tipos de peloides encontrados em literatura, a LNP apresentou menores concentrações dos elementos cobalto (Co), cromo (Cr), háfnio (Hf), rubídio (Rb) e os terras raras. Entre os elementos potencialmente tóxicos, o As apresentou valores de concentração inferiores aos valores de efeito provável comparados aos índices de qualidade de sedimento. No entanto, o teor de arsênio encontrado foi maior que o recomendado para argilas de uso farmacêuticos. Deve-se ressaltar, no entanto, que a LNP tem aplicação tópica e não é recomendada a sua ingestão.

Sabe-se que um dos fatores de forte influencia na eficácia do tratamento terapêutico envolvendo argilas é a matéria orgânica que está incorporada ao

peloides [30, 31]. A matéria orgânica nos peloides é principalmente derivada de bactérias e microalgas, que dão origem a processos bioquímicos. Essa situação destaca a necessidade de avaliar a composição química da matéria orgânica, fortemente influenciada pela atividade microbiana e pela disponibilidade de componentes orgânicos, a fim de fornecer alguns dados fundamentais que são úteis para entender os efeitos terapêuticos dos peloides. A matéria orgânica consiste em uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição que resultam da degradação biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade sintética de micro-organismos. Pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não-húmicas são caracterizadas por apresentar uma composição química definida, como os polissacarídeos, aminoácidos, proteínas e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Já as substâncias húmicas não possuem características químicas e físicas bem definidas e são divididas em ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HU), com base em suas características de solubilidade.

No ano de 2019 foi apresentado em um congresso um estudo sobre a composição elementar da matéria orgânica que compõe a LNP [32]. Os resultados mostraram que os elementos mais comuns foram: cálcio (Ca), ferro (Fe), bromo (Br), zircônio (Zr), bário (Ba), zinco (Zn), cério (Ce) para as três frações de substâncias. Potássio (K) e rubídio (Rb) apresentam maior predominância na fração de ácidos húmicos e humina. A maior concentração de íons metálicos encontrada na fração dos ácidos húmicos demonstrou o comportamento polieletrólítico dessas substâncias, que atuam como agentes complexantes, evidenciando que uma das principais propriedades da matéria orgânica da LNP é a capacidade de formar complexos e quelatos com elementos metálicos em diferentes grupos funcionais oxigenados, como os grupos carboxílico, fenólico e carbonil, que podem solubilizar o íon metálico presente em qualquer material sedimentar inorgânico. Estes resultados indicam que esse recurso pode ser uma maneira possível de incorporar esses elementos no corpo humano durante a aplicação de LNP através da absorção da pele.

Além de uso em tratamento terapêutico e cosmético, argilas também são utilizadas na indústria farmacêutica como excipientes, lubrificantes, diluentes, ligantes, dessecantes, emulsificantes, espessantes, para mascarar sabores indesejáveis, como agente isotônico e carregador de substâncias ativas. Em todas essas aplicações é importante garantir a segurança de seu uso. Assim, em 2016 foi publicado um estudo com o objetivo de descrever a composição mineralógica e química de oito argilas, em sua forma bruta (direto do depósito) provenientes de Campos Gerais (MG) (identificada como CG na Tabela 1) e seis argilas comerciais adquiridas em loja de produtos naturais em São Paulo (SP) (identificadas como

SP na Tabela 1), bem como determinar os parâmetros radiológicos decorrentes de seu uso externo e interno, tanto para fins cosméticos quanto farmacêuticos.

Os resultados mostraram que ambas as argilas de Campos Gerais e São Paulo apresentaram concentrações em nível traço dos elementos cádmio (Cd), céσιο (Cs), antimônio (Sb), selênio (Se), tório (Th) e urânio (U) e que esses elementos foram enriquecidos nas amostras comercializadas em comparação às argilas brutas.

Apesar da grande reserva natural de peloides espalhada pelo mundo, o uso desses peloides naturais em Spas e centros terapêuticos termais, para fins cosméticos e medicinais, pode levar a um esgotamento desse recurso ao longo do tempo e isso faz com que a produção de peloides artificiais se torne cada vez mais importante. Com base nessa informação, em 2015 iniciou-se uma tese de doutorado sobre produção de peloides com uso de dois tipos de bentonitas, sendo elas, bentonita cinza (BC – Tabela 1) e bentonita verde (BV – Tabela 1). Para a produção dos peloides, as argilas foram maturadas utilizando águas minero-medicinais provenientes de Águas de Lindoia (SP), Poços de Caldas (MG) e água do mar de Peruíbe (PE). Resultados preliminares divulgados em revista eletrônica [33] em 2019 mostraram que a bentonita verde a não maturada apresentou concentrações ligeiramente maiores dos elementos európio (Eu), ferro (Fe), potássio (K), rubídio (Rb) e escândio (Sc) e concentrações muito maiores dos elementos cobalto (Co), cromo (Cr), céσιο (Cs) e zircônio (Zn) que a bentonita cinza não maturada. Os elementos arsênio (As), bromo (Br), háfnio (Hf), lutécio (Lu), antimônio (Sb), selênio (Se), samário (Sm), tântalo (Ta), térbio (Tb), tório (Th) e zircônio (Zr) aparecem em concentrações mais elevadas na bentonita cinza não maturada.

Um aumento significativo na concentração de bromo (Br) e sódio (Na) foi observado nas amostras maturadas com água do mar de Peruíbe nos dois tipos de argila. Observou-se uma leve diminuição na concentração de cálcio (Ca) nos peloides obtidos pela maturação da bentonita cinza com água de Poços de Caldas e Peruíbe e nenhuma diferença foi observada pela maturação com água de Águas de Lindoia. Nas amostras de bentonita verde, a concentração de cálcio (Ca) diminuiu após o processo de maturação com os três tipos de água.

Portanto, é notável que a maturação favorece a mudança de concentração de alguns elementos, e que após o procedimento, os valores adquiridos são concordantes com a peloides já estudados.

3. CONCLUSÕES

O uso do reator IEA-R1 do IPEN possibilitou uma grande variedade de estudos de argilas e peloides naturais e artificiais para uso medicinal e cosmético, permitindo caracterizá-los quanto a composição elementar e verificar a concentração de elementos, sejam eles tóxicos ou não, elementos terras raras, composição elementar da matéria orgânica e a disponibilidade destes elementos para possível interação com o paciente durante a aplicação cosmética ou medicinal.

Tabela 1 – Valores médios das concentrações (média \pm desvio padrão), em mg kg⁻¹, (Ca, Mg, Fe, K e Na em %), obtidos por INAA nas amostras de lama negra de Peruíbe *in natura* (LNPI), lama negra de Peruíbe maturada (LNPM), argilas naturais de Campos Gerais (CG), argilas comerciais de São Paulo (SP), matéria orgânica em ácido húmico (AC), ácido fúlvico (AF) e humina (HU) e peloides artificiais de bentonita cinza (BC) e bentonita verde (BV)

| | As | Ba | Br | Ca (%) | Ce | Co | Cr | Cs | Eu | Fe (%) | Hf | K (%) |
|-----------|----------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|
| LNPI | 11 \pm 4 | 456 \pm 163 | 104 \pm 39 | 0,6 \pm 0,2 | 65 \pm 17 | 9 \pm 3 | 63 \pm 19 | 5 \pm 2 | 1,1 \pm 0,3 | 3,2 \pm 0,9 | 6 \pm 4 | 2 \pm 2 |
| LNPM | 10 \pm 2 | 394 \pm 56 | 137 \pm 31 | 0,6 \pm 0,2 | 66 \pm 11 | 10 \pm 2 | 68 \pm 14 | 5 \pm 1 | 1,2 \pm 0,2 | 3,4 \pm 0,5 | 5 \pm 1 | 1 \pm 1 |
| CG | 2,1 \pm 0,9 | 589 \pm 537 | 3 \pm 2 | 0,3 \pm 0,2 | 77 \pm 41 | 12 \pm 14 | 66 \pm 38 | 2 \pm 1 | 2 \pm 2 | 3 \pm 1 | 10 \pm 4 | 1,3 \pm 0,5 |
| SP | 8 \pm 8 | 313 \pm 239 | 2 \pm 2 | 0,9 \pm 0,3 | 78 \pm 48 | 8 \pm 5 | 38 \pm 18 | 8 \pm 2 | 1 \pm 1 | 2 \pm 1 | 9 \pm 5 | 2 \pm 1,3 |
| LNPM (AH) | 3 \pm 5 | 36 \pm 53 | 1090 \pm 221 | 0,7 \pm 0,8 | 39 \pm 26 | 10 \pm 3 | 20 \pm 3 | 0,1 \pm 0,2 | 0,7 \pm 0,2 | 0,9 \pm 0,2 | | |
| LNPM (AF) | 8 \pm 3 | 49 \pm 34 | 172 \pm 13 | 0,4 \pm 0,2 | 30 \pm 1 | 7,7 \pm 0,6 | 78 \pm 12 | 3,7 \pm 0,9 | 0,2 \pm 0,2 | 1,5 \pm 0,1 | 1,2 \pm 0,4 | 0,2 \pm 0,2 |
| LNPM (HU) | 5 \pm 0,9 | 413 \pm 9 | 87 \pm 23 | 0,66 \pm 0,04 | 31 \pm 2 | 5,5 \pm 0,9 | 40 \pm 4 | 3,3 \pm 0,6 | 0,56 \pm 0,05 | 2,3 \pm 0,1 | 5,4 \pm 0,2 | 0,4 \pm 0,3 |
| BC | 8,6 \pm 0,6 | 384 \pm 28 | 263 \pm 443 | 0,8 \pm 0,3 | 99 \pm 17 | 1,4 \pm 0,1 | 6 \pm 2 | 0,6 \pm 0,2 | 0,7 \pm 0,1 | 2,5 \pm 0,3 | 7 \pm 1 | |
| BV | 4 \pm 2 | 440 \pm 34 | 78 \pm 131 | 1,5 \pm 0,4 | 86 \pm 7 | 17 \pm 2 | 68 \pm 8 | 11 \pm 2 | 1,5 \pm 0,2 | 4,5 \pm 0,6 | 3 \pm 1 | 2,1 \pm 0,6 |
| | La | Lu | Mg (%) | Mn | Na (%) | Nd | Rb | Sb | Sc | Se | Sm | Ta |
| LNPI | 32 \pm 8 | 0,3 \pm 0,1 | 1,7 \pm 0,9 | 276 \pm 123 | 1,7 \pm 0,4 | 30 \pm 9 | 71 \pm 29 | 0,7 \pm 0,3 | 11 \pm 3 | 0,8 \pm 0,6 | 5 \pm 1 | 0,8 \pm 0,2 |
| LNPM | 33 \pm 5 | 0,27 \pm 0,05 | 2,1 \pm 0,9 | 263 \pm 39 | 2,6 \pm 0,8 | 34 \pm 9 | 70 \pm 14 | 0,7 \pm 0,2 | 12 \pm 2 | 1 \pm 0,8 | 5,3 \pm 0,9 | 0,7 \pm 0,1 |
| CG | 51 \pm 50 | 0,5 \pm 0,4 | | | 1109 \pm 1620 | 46 \pm 40 | 49 \pm 42 | 0,2 \pm 0,1 | 13 \pm 7 | 0,3 \pm 0,1 | 11 \pm 11 | |
| SP | 39 \pm 20 | 0,5 \pm 0,2 | | | 3055 \pm 2872 | 39 \pm 23 | 104 \pm 57 | 1,6 \pm 0,6 | 10 \pm 4 | 1,3 \pm 0,6 | 7 \pm 4 | |
| LNPM (AH) | 18 \pm 4 | 0,13 \pm 0,02 | | | 13 \pm 8 | 16 \pm 4 | 0,5 \pm 0,8 | 0,1 \pm 0,1 | 0,15 \pm 0,05 | | 2,8 \pm 0,7 | 0,1 \pm 0,1 |
| LNPM (AF) | 11,4 \pm 0,9 | 0,08 \pm 0,005 | | | 4,1 \pm 0,4 | 7 \pm 9 | 36 \pm 5 | 0,5 \pm 0,1 | 13,3 \pm 0,5 | 0,16 \pm 0,2 | 3,04 \pm 0,2 | 0,2 \pm 0,1 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LNPM (HU) | 20 ± 1 | 0,17 ± 0,01 | | | 1,4 ± 0,1 | 19 ± 4 | 76 ± 7 | 0,6 ± 0,1 | 7,2 ± 0,3 | 0,3 ± 0,3 | 2,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 |
| BC | 49 ± 8 | 0,6 ± 0,1 | | | 3 ± 2 | 47 ± 9 | 16 ± 4 | 1,2 ± 0,2 | 6 ± 1 | 1,4 ± 0,3 | 16 ± 5 | 2,5 ± 0,3 |
| BV | 45 ± 6 | 0,32 ± 0,03 | | | 1 ± 2 | 37 ± 2 | 202 ± 20 | 0,4 ± 0,3 | 17 ± 2 | | 7,3 ± 0,8 | 1,1 ± 0,3 |
| | Tb | Th | Ti | U | V | Yb | Zn | Zr | | | | |
| LNPI | 0,5 ± 0,1 | 10 ± 3 | 2612 ± 2148 | 4 ± 1 | 71 ± 24 | 1,6 ± 0,4 | 81 ± 34 | 298 ± 149 | | | | |
| LNPM | 0,5 ± 0,2 | 9 ± 1 | 1924 ± 1948 | 3,5 ± 0,8 | 70 ± 22 | 1,6 ± 0,3 | 91 ± 21 | 267 ± 105 | | | | |
| CG | 1 ± 1 | 6 ± 3 | | 2 ± 1 | | 3 ± 2 | 311 ± 160 | | | | | |
| SP | 1 ± 1 | 15 ± 6 | | 4 ± 1 | | 3 ± 1 | 161 ± 77 | | | | | |
| LNPM (AH) | 0,4 ± 0,2 | 0,05 ± 0,08 | | 3,4 ± 2,4 | | 0,7 ± 0,2 | 69 ± 14 | 84 ± 88 | | | | |
| LNPM (AF) | 0,2 ± 0,1 | 15,5 ± 0,8 | | 6,6 ± 0,5 | | 0,69 ± 0,04 | 30 ± 24 | 95 ± 95 | | | | |
| LNPM (HU) | 0,3 ± 0,1 | 7 ± 0,2 | | 2,6 ± 0,3 | | 0,9 ± 0,1 | 44 ± 4 | 143 ± 79 | | | | |
| BC | 1,4 ± 0,3 | 39 ± 7 | | 13 ± 2 | | 3,3 ± 0,4 | 93 ± 9 | 288 ± 40 | | | | |
| BV | 0,6 ± 0,2 | 16 ± 1 | | 5,4 ± 0,8 | | 1,7 ± 0,1 | 165 ± 67 | 180 ± 80 | | | | |

REFERÊNCIAS

1. LEGIDO, J. L.; MEDINA, C.; LOURDES MOURELLE, M.; CARRETERO, M. I.; Pozo, M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 148-160, 2007.
2. KARAKAYA, M. Ç.; DOĞRU, M.; KARAKAYA, N.; VURAL, H. C.; KULUÖZTÜRK, F.; BAL, S. Ş. Radioactivity concentrations and dose assessments of therapeutic peloids from some turkish spas. *Clay Miner.*, v. 50, p. 221-232, 2015.
3. CARIDAD, V.; ZÁRATE, J. M. O.; KHAYET, M.; LEGIDO, J. L. Thermal conductivity and density of clay pastes at various water contents for pelotherapy use. *Appl. Clay Sci.*, v. 93-94, p. 23-27, 2014.
4. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; CARRETERO, M. I.; DELGADO, R. Physical properties of peloids prepared with medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Appl. Clay Sci.*, v. 135, p. 465-474, 2017.

5. VENIALE, F.; BARBERIS, E.; CARCANGIU, G.; MORANDI, M.; SETTI, M.; TAMANINI, M.; TESSIER, D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “Maturation” by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.*, v. 25, p. 135-148, 2004.
6. CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 16, p. 117-124, 2000.
7. CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; Tamanini, M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 16, p. 125-132, 2000.
8. FERRAND, T.; YVON, J. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 6, p. 21-38, 1991.
9. SUMMA, V.; TATEO, F. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Appl. Clay Sci.*, v. 15, p. 477-489, 1999.
10. GOMES, C. S. F.; SILVA, J. B. P. Minerals and clay minerals in medical geology. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 4-21, 2007.
11. REBELO, M.; ROCHA, F.; FERREIRA, E. S. Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. *Clay Miner.*, v. 45, p. 229-240, 2010.
12. REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Characterization of portuguese geological materials to be used in medical hydrology. *Appl. Clay Sci.*, v. 51, p. 258-266, 2011.
13. REBELO, M.; VISERAS, C.; LÓPEZ-GALINDO, A.; ROCHA, F.; FERREIRA DA SILVA, E. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected portuguese geological materials. *Appl. Clay Sci.*, v. 52, p. 219-227, 2011.
14. CASÁS, L. M.; LEGIDO, J. L.; POZO, M.; MOURELLE, L.; PLANTIER, F.; BESSIERES, D. Specific heat of mixtures of bentonitic clay with sea water or distilled water for their use in thermotherapy. *Thermochim. Acta*, v. 524, p. 68-73, 2011.
15. CASÁS, L. M. *et al.* Thermal behavior of mixtures of bentonitic clay and saline solutions. *Appl. Clay Sci.*, v. 72, 2013.

16. ZÁRATE, J. M. O.; HITTA, J. L.; KHAYET, M.; LEGIDO, J. L. Measurement of the thermal conductivity of clays used in pelotherapy by the multi-current hot-wire technique. *Appl. Clay Sci.*, v. 50, p. 423-426, 2010.
17. CARRETERO, M. I.; POZO, M.; SÁNCHEZ, C.; GARCÍA, F. J.; MEDINA, J. A.; BERNABÉ, J. M. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.*, v. 36, p. 161-173, 2007.
18. CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; FRAIOLI, A.; LAGANA, A.; MARINO, A.; MESSINA, B. Instrumental multiparametric study of the maturing of therapeutic muds of some italian spas. *Thermochim. Acta*, v. 157, p. 377-393, 1990.
19. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.; DELGADO, R. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón spa (Granada, Spain). *Appl. Clay Sci.*, v. 80-81, p. 107-116, 2013.
20. GÁMIZ, E.; MARTÍN-GARCÍA, J. M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. V.; DELGADO, G.; DELGADO, R. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. *Appl. Clay Sci.*, v. 46, p. 117-123, 2009.
21. QUINTELA, A.; TERROSO, D.; ALMEIDA, F. P. S.; REIS, P.; MOURA, A.; CORREIRA, A.; FERREIRA DA SILVA, E.; FORJAZ, V.; ROCHA, V. Geochemical and microbiological characterization of some azorean volcanic muds after maturation. *Res. J. Chem. Environ.*, v. 14, p. 66-74, 2010.
22. QUINTELA, A.; TERROSO, D.; SILVA, E. F.; ROCHA, F. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Miner.*, v. 47, p. 441-451, 2012.
23. SÁNCHEZ, C. J.; PARRAS, J.; CARRETERO, M. I. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. *Clay Miner.*, v. 37, p. 457-463, 2002.
24. TATEO, F. *et al.* Short-term and long-term maturation of different clays for pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). *Appl. Clay Sci.*, v. 50, p. 503-511, 2010.
25. TORRECILHA, J. K. *Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe*. 2014. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/D.85.2014.tde-18122014-112107.

26. TORRECILHA, J. K.; PONCIANO, R.; SILVA, P. S. C. Elementary concentration of Peruíbe black mud by Neutron Activation Analysis. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 24-29 nov. 2013, Recife–PE. *Proceedings* [...]. São Paulo: ABEN, 2013. p. 12.
27. SILVA, P. S. C.; TORRECILHA, J. K.; GOUVEA, P. F. M.; MÁDUAR, M. F.; OLIVEIRA, S. M. B.; SCAPIN, M. A. Chemical and radiological characterization of Peruíbe black mud. *Appl. Clay Sci.*, v. 118, 2015.
28. TORRECILHA, J. K.; CARVALHO, L. P.; GOUVEA, P. F. M.; SILVA, P. S. C. Rare earth elements behavior in Peruíbe black mud. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 4-9 out. 2015, São Paulo–SP. *Proceedings* [...]. 2015. p. 11.
29. GOUVÊA, P. F. M. *Avaliação clínica em pacientes portadores de osteoartrite, tratados com a lama negra de Peruíbe, caracterização química, radiológica e estabelecimento de protocolos de boas práticas para a obtenção e uso deste peloide*. 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2018. DOI: 10.11606/T.85.2018.tde-10052018-111413.
30. GOMES, C.; CARRETERO, M. I.; POZO, M.; MARAVER, F.; CANTISTA, P.; ARMIJO, F.; LEGIDO, J. L.; TEIXEIRA, F.; RAUTUREAU, M.; DELGADO, R. Peloids and pelotherapy: historical evolution, classification and glossary. *Appl. Clay Sci.*, v. 75-76, 2013.
31. POZO, M.; CARRETERO, M. I.; MARAVER, F.; POZO, E.; GÓMEZ, I.; ARMIJO, I. F.; RUBÍ, J.; ANTONIO, M. Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, v. 83-84, p. 270-279, 2013.
32. SOUFIA, L. B.; SILVA, P. S. C. Determination of mineral elements and traces present in the fractions of the humic substances of Peruíbe black mud. *In: 9th INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...]. 2019. p. 13.
33. TORRECILHA, J. K.; LAZZERINI, F. T.; SILVA, P. S. C. Bentonite and montmorillonite maturation with Águas de Lindoia, Peruíbe and Poços de Caldas waters. *Brazilian J. Radiat. Sci.*, v. 7, p. 1-16, 2019.

